

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE NANCY

pour obtenir

le Titre d'Ingénieur-Docteur

par

JEAN BOURGEOIS

Ingénieur d'Etudes Supérieures Agronomiques
de l'Institut Agricole de l'Université de Nancy.

PREMIÈRE THÈSE. — *Contribution à l'étude d'une méthode de fabrication des textiles chimiques et matières plastiques artificiels à base d'un mélange de xanthogénate de cellulose et de xanthogénate d'amidon, en solution alcaline.*

SECONDE THÈSE. — *Proposition donnée par la Faculté.*

Soutenues le 8 Juillet 1934
devant la commission d'examen.

MM. E. GAIN, Président
COURTOT }
BOUIN } Examinateurs

EDITIONS TEXTILE ET TECHNIQUE

61, Avenue Jean-Jaurès, 61

PARIS

R. C. Seine 260.333

1934



UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES
Laboratoire de Botanique agricole de l'Institut Agricole et Colonial

N°

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE NANCY

pour obtenir

le Titre d'Ingénieur-Docteur

par

JEAN BOURGEOIS

Ingénieur d'Etudes Supérieures Agronomiques
de l'Institut Agricole de l'Université de Nancy.

PREMIÈRE THÈSE. — *Contribution à l'étude d'une méthode de fabrication des textiles chimiques et matières plastiques artificiels à base d'un mélange de xanthogénate de cellulose et de xanthogénate d'amidon, en solution alcaline.*

SECONDE THÈSE. — *Proposition donnée par la Faculté.*

*Soutenues le 1934
devant la commission d'examen.*

MM. E. GAIN, Président
COURTOT }
BOUIN } Examinateurs

EDITIONS TEXTILE ET TECHNIQUE
61, Avenue Jean-Jaurès, 61
PARIS

R. C. Seine 260.333

Doyen :

Assesseur : M. GAIN

Doyen honoraire : M. PETIT

Professeurs honoraires : MM. CARTAN, BLAISE THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS E., GUTTON, PETIT, CROZE.

Maîtres de conférences honoraires :

MM. FÉRÉE, DELATOUR, RICHARD.

Professeurs :

MM. CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N.	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON..	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRE	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.	Physique.
JOLY	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.

Maîtres de Conférences :

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de cours :

M. DUBREIL	Analyse supérieure.
------------------	---------------------

Maître de conférences adjoint :

M. FRIEDEL	Botanique.
------------------	------------

Secrétaire : M. BERTRAND



A la mémoire de mon Père

A ma famille

A mon Maître et Président de Thèse

Monsieur EDMOND GAIN

Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur de l'Institut Agricole et Colonial de l'Université de Nancy.

*avec l'expression de mon
affectueuse reconnaissance.*

A mes Juges.

Monsieur BOUIN

Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur de l'Ecole de Laiterie de l'Université de Nancy.

Monsieur COURTOT

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy.

Témoignage de gratitude.

A Madame L. DEFREMONT

Affection respectueuse.

A Mademoiselle LYDIE ADT
pour l'aide apportée dans les traductions

Sincère hommage.

A mon frère PIERRE BOURGEOIS
pour ses conseils éclairés

Témoignage d'affection

THÈSE
POUR LE DOCTORAT

Contribution à l'étude d'une méthode de fabrication des textiles chimiques et matières plastiques artificiels à base d'un mélange de xanthogénate de cellulose et de xanthogénate d'amidon, en solution alcaline.

AVANT-PROPOS

Historique des textiles chimiques

Un textile artificiel fut exposé par un Français, le comte de Chardonnet de Grange, pour la première fois, en 1889, à l'Exposition Universelle; il l'avait obtenu en filant à l'air une solution de nitro-cellulose dans un mélange d'alcool et d'éther. Le fil obtenu offrait, malheureusement, des inconvénients très graves : il se décomposait spontanément et était inflammable au plus haut point.

En 1890, le chimiste français Despeissis faisait breveter un procédé de préparation d'une soie artificielle, consistant à filer, dans un bain coagulant, une solution de cellulose dans la liqueur de Schweitzer.

Les chimistes anglais, Cross, Bevan et Beadle préparèrent, en 1891, un xanthogénate de cellulose, par action du sulfure de carbone sur l'alcali de cellulose. Cette découverte, perfectionnée par Stearn, en 1903, permit, par dissolution du xanthogénate de cellulose dans une lessive alcaline, d'obtenir la « viscose » qui, filée dans un bain coagulant, donne, par régénération, une fibre artificielle.

Quelques années plus tard, Cross et Bevan, mettant à profit les observations faites par Schutzenberger, en 1865, sur l'acétylation de la cellulose, et par Franchimont, en 1879, qui perfectionna cette opération par addition d'un catalyseur, firent breveter, en 1894, un soi-disant tétracétate de cellulose, soluble dans le chloroforme. Des améliorations à ce procédé permirent de mettre au point une méthode de préparation des textiles chimiques.

Considérations économiques

Les soies artificielles, suivant leurs différents procédés de fabrication, sont classées sous l'une ou l'autre des rubriques :

soies à la nitro-cellulose,

soies cupro-ammoniacales,

soies à l'acétate de cellulose,

soies à la viscose de cellulose ;

elles sont désignées couramment sous les noms respectifs de : soies nitrées, soies au cuivre, soies à l'acétate, soies viscose.

En 1927, des spécialistes compétents estimaient que la soie au cuivre représentait 1 % de la production totale des soies artificielles, la soie à l'acétate, 3 %, la soie nitrée, 8 % et la soie viscose 88 %.

Il est à prévoir que la soie au cuivre est destinée à disparaître ainsi que la soie nitrée ; la soie à l'acétate, par ses qualités et ses prix, restera limitée aux articles de valeur, tandis que la soie viscose verra très certainement son emploi se généraliser de plus en plus, car, par son prix, elle est accessible à un public très large, qui, après l'avoir essayée, l'adopte surtout pour son bel aspect.

L'essor de la soie artificielle a été très rapide, comme l'indique, d'une façon saisissante, une statistique de sa production :

Années	Production mondiale (en tonnes)
1896	600
1903	3.000
1910	8.000
1913	12.000
1922	30.000
1923	40.000
1924	63.000
1925	80.000
1926	100.000

Années	Production mondiale (en tonnes)
1927	125.250
1928	157.500
1929	198.700
1930	185.000

Cette production ne représente qu'un faible pourcentage (2 à 3 %) du poids du coton et la laine utilisés annuellement, estimé à 6 millions de tonnes, environ. « D'après un spécialiste, M. Hartogs, directeur de la « Enka », la consommation de la soie artificielle pourrait être poussée à 25 % de celle du coton et de la laine, sans qu'il y ait sursaturation du marché » (1), soit donc environ une production annuelle mondiale de 1 million 1/2 de tonnes de textiles artificiels.

INTRODUCTION

La soie visqueuse, étant d'avenir économique et industriel de toute première importance, nous avons orienté plus particulièrement nos recherches sur sa méthode de fabrication qui nous est d'ailleurs bien connue pratiquement.

La cellulose employée en France pour la préparation des viscoses est de la pâte de bois résultant, presque en totalité, des bois des forêts scandinaves, allemandes ou canadiennes; de ce fait, l'industrie française des textiles chimiques paie un lourd tribut aux puissances étrangères productrices. Une bonne politique nationale dans ce domaine devrait tendre à remplacer la pâte de bois étrangère par des produits français, ce qui éviterait l'émigration de nos capitaux. La réalisation de ce projet n'est pas impossible car dans les nombreuses essences de nos bois coloniaux il s'en trouve certainement d'aptés à la fabrication des textiles synthétiques; de plus, d'autres matières premières peuvent être essayées dans le même but, et nos travaux, faisant l'objet de la thèse pour le Doctorat, portent spécialement sur des essais de substitution à la cellulose de l'amidon comme base d'une fabrication de textiles chimiques.

Pour la clarté du développement, nous avons divisé notre étude en trois parties : la première se rapporte à la visqueuse de cellulose, la seconde à la visqueuse d'amidon et la troisième à la visqueuse-amidon-cellulose et à son régénéré.

PREMIÈRE PARTIE

VISCOSE DE CELLULOSE

CHAPITRE I

Généralités sur la fabrication de la viscose de cellulose

Ordinairement, une viscose de cellulose s'obtient en dissolvant, dans une lessive alcaline, un xanthogénate double de cellulose et de sodium. Ce xanthogénate provient de l'action du sulfure de carbone sur de l'alcali de cellulose engendré par alcalinisation d'une pâte de bois, à l'aide d'une lessive sodique.

Pratiquement, la préparation de la viscose de cellulose comporte essentiellement les opérations suivantes :

1° *Conditionnement* : La cellulose humide est chambrée à une température, un degré hygrométrique et pendant un temps étudiés pour que la pâte de bois ait une teneur basse et régulière en eau, au moment de l'utilisation.

2° *Trempage* : La pâte de bois conditionnée est placée dans une lessive de soude à 215-220 grammes au litre; elle s'alcalinise.

3° *Pressage* : Quand la durée de trempage est suffisante, l'excès de soude est exprimé par pressage énergique, de telle façon qu'on obtienne un poids de cellulose humide égal à trois fois celui de la cellulose initiale.

4° *Déchiquetage* : La cellulose alcalinisée est broyée finement, de façon à rendre les réactions ultérieures plus complètes et plus régulières;

5° *Maturation de l'alcali de cellulose* : La masse floconneuse est chambrée, pendant un certain temps, à une température voisine de 25°. L'alcali de cellulose se modifie dans sa compo-

sition intime et devient plus apte à l'usage que l'on désire en faire.

6° *Sulfocarbonatation* : L'alcali de cellulose mûri est sulfo-carbonaté dans une baratte, il donne un xanthogénate de cellulose et de sodium.

7° *Mixage* : Le xanthogénate est dissous dans une lessive alcaline pour donner la viscose de cellulose.

8° *Maturation de la viscose* : La viscose est chambrée à une température appropriée, pendant un certain temps, pour l'amener à l'état le plus convenable au filage.

9° *Régénération* : La viscose de cellulose, filée dans un bain coagulant, donne, par régénération, un textile artificiel, dont les caractéristiques physiques semblent surtout dépendre de l'état de la solution visqueuse lors du filage et du processus de régénération.

Une faible modification de la méthode de travail, lors de la préparation des viscoses, est caractérisée par des variations sensibles dans la façon de se comporter de ces solutions ; il nous a donc semblé intéressant de rechercher principalement l'action spécifique de chaque facteur pouvant influencer les réactions au cours des opérations successives.

CHAPITRE II

La cellulose

Formant le principal tissu de soutien des végétaux, la cellulose provient de la paroi externe de leurs cellules. Le processus de sa synthèse naturelle n'est pas encore parfaitement connu. La cellulose semble dériver d'un anhydridisation de sucres (2) qui prendraient naissance par polymérisation de l'aldéhyde formique. Celui-ci se formerait, suivant Baeyer (3) par combinaison de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique atmosphériques sous l'influence de l'énergie solaire retenue par la chlorophylle; la réaction serait la suivante :



Ce formol donne, par condensation sur lui-même, des oxydes de méthylène de formule générale $(\text{CH}^2\text{O})_n$; l'un d'eux l'hexa est isomère du glucose.

Une autre hypothèse (4) attribue une origine différente au formol : le CO^2 , devenu d'abord de l'acide carbonique CO^2H^2 par dissolution dans le suc cellulaire, se combinerait avec la chlorophylle en se fixant sur le magnésium qui est l'un des éléments constitutants de ce pigment; il se formerait ainsi un composé très instable qui serait une sorte de carbonate acide de chlorophylle; sous l'influence de l'énergie lumineuse, il se produirait dans ce carbonate un remaniement moléculaire, déterminant la formation d'un aldéhyde peroxydé CO^2H^2 avec les éléments mêmes de l'acide carbonique CO^2H^2 . Cet aldéhyde, en s'isolant ensuite, libérerait la chlorophylle,

tout en se décomposant lui-même en formol CH_2O et O_2 qui se dégage.

Daniel Berthelot et Gaudechon (5) ont obtenu, à l'aide des rayons ultra-violet, la synthèse du formol par combinaison de CO_2 avec de la vapeur d'eau, puis la condensation de cet aldéhyde formique en hydrates de carbone. L'action de la chlorophylle serait peut-être, suivant F. Duclaux (6), comparable à l'action des sensibilisateurs des émulsions panchromatiques qui permettent les réductions des sels d'argent sous l'influence de n'importe quelle radiation. C'est l'opinion de M. Gautier (7) et il semble que cette supposition se confirme du fait que les sels d'urane ou de magnésium jouent un rôle catalytique dans la réaction du formol. M. Moore (7), en 1914, a montré que les sels de fer qui contiennent la chlorophylle étaient les catalyseurs de la condensation.

M. Maquenne (8) suppose que le CO_2 se combine directement à la chlorophylle, en donnant un composé carboxyl-chlorophyllien qui laisse dégager immédiatement l'oxygène du CO_2 , tandis que les atomes de C restent en combinaison avec la chlorophylle, se dédoublant, par la suite, en hydrates de carbone et en chlorophylle régénérée. Dans ce cas, les hydrates de carbone ne passeraient pas par la phase intermédiaire d'aldéhyde formique, mais prendraient directement naissance par décomposition du composé de chlorophylle et de C.

Certains auteurs (9) estiment que les sucres pourraient provenir également de la glycérine; ils se basent sur le fait que la synthèse de la glycérine s'obtient dans les laboratoires en partant de CO_2 , après quoi il est possible de la transformer en sucre.

Enfin, il est supposable que la cellulose peut de même « dériver de l'amidon, par transposition moléculaire, car elle est isomère avec la matière amylacée » (10).

L'étude chimique de la cellulose a donné et donne encore lieu à de nombreux travaux qui permettent actuellement de dire qu'il n'y a pas « une » mais « des » celluloses, car la composition varie avec les différents végétaux, leur âge et la situation, dans la paroi cellulosique (11); les celluloses pré-

parées en vue d'un usage industriel ont leurs propriétés influencées par leurs modes d'obtention et de stockage.

La « cellulose normale » admise comme « type de base » pour l'étude et pour la comparaison avec les autres variétés, est la cellulose pure de coton Louisiane qui a une composition sensiblement constante. Pour obtenir cette cellulose normale, le coton brut est peigné, cardé et lessivé dans des solutions sodiques pures à 1 ou 2° Baumé, acidifié par l'acide chlorhydrique, chloré par l'hypochlorite et acidifié une seconde fois, enfin, lavé dans une solution d'antichlore puis lavé une dernière fois à fond à l'eau (12).

La composition centésimale de la cellulose pure du coton est (13) :

Carbone	44,2 %
Hydrogène	6,3 %
Oxygène	49,5 %

Ces nombres se rapprochent de la formule brute la plus simple $C^6H^{10}O^5$ dont la composition correspond exactement à :

Carbone	44,444 %
Hydrogène	6,172 %
Oxygène	49,382 %

La formule $C^6H^{10}O^5$ a été adoptée pour représenter l'élément le plus simple que l'on connaisse du groupe cellulosique.

Les formules $C^{12}H^{20}O^{10}$, $C^{18}H^{30}O^{15}$, etc., répondent, de même que $C^6H^{10}O^5$ aux données de l'analyse, ce qui amène à admettre que la formule générale de la cellulose est $(C^6H^{10}O^5)_n$. La valeur du facteur n , indiquant le degré de polymérisation, varie avec les diverses celluloses; les celluloses très dures et très consistantes, comme celles de gaïac et de bois de fer, sont très condensées contrairement à la cellulose de coton (14).

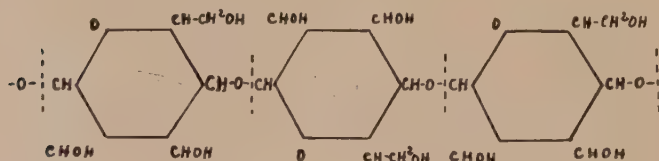
Henrichssen (15) donne à l'exposant n une valeur comprise entre 18 et 19, Kaslukoff indique 40 et Skraup 34. De très nombreuses architectures représentatives de la formule de la cellulose ont été proposées, elles reposent sur l'étude chimique;

la représentation et la discussion nous entraîneraient, trop longtemps, loin du sujet principal de notre thèse.

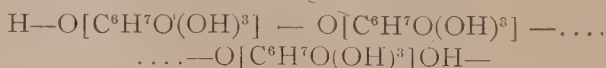
La cellulose serait composée de petites parties élémentaires, molécules élémentaires qui seraient des restes anhydroglucosiques. Ces éléments de base se réunissent en agrégats appelés micelles (16). Les micelles sont encore très microscopiques, mais un examen aux rayons Roentgen démontre qu'elles présentent une structure réglée (17). Elles portent encore le nom de cristallites. Ces cristallites, réunis en fibrilles, et les fibrilles en fibres élémentaires, donnent la cellulose. Les fibres élémentaires auraient, suivant M. Hertzog (18), une grandeur variant de $\sim 20-30\eta$, les fibrilles $0\eta,2-0\eta,4$, les cristallites ou micelles de $\sim 0\eta,005$, enfin ces derniers seraient des agrégats de molécules élémentaires : $C^6H^{10}O^5$.

Dans les fibres naturelles, les cristallites sont disposés dans le sens de la longueur, dans l'axe même de la fibre, ou forment, tout au moins, avec celle-ci un angle déterminé et constant (19).

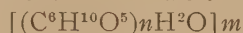
MM. H. Mark et Kurt H. Meyer (20) admettent qu'un cristallite est constitué par un faisceau de 40 à 60 chaînes parallèles, chaque chaîne comportant 30 à 40 chainons. Dans une même chaîne, les chainons de résidus glucosiques sont soudés les uns aux autres, conformément au schéma, par les valences principales de l'oxygène et leur rupture ne peut être provoquée que par une hydrolyse énergique.



Les deux valences libres, aux extrémités de chaque chaîne, seraient saturées par les éléments d'une molécule d'eau (21) et une chaîne parallèle serait de forme :

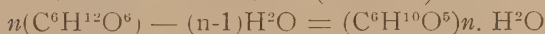
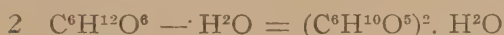


le cristallite répondrait à la formule :



Cette formule semble se confirmer du fait que la cellulose donne par hydrolyse uniquement du glucose, ce qui permet de croire qu'elle résulte de l'association de plusieurs molécules de glucose et, très probablement, par anhydrisation; elle serait donc un polyose.

En établissant, comme suit, les différentes phases d'anhydrisation qui conduisent au biose, puis au triose, etc., pour arriver, en fin de compte, au polyose, en C^{6n} , on a la série d'équations suivantes (22) :



CHAPITRE III

**Modifications physiques de la cellulose
lors du trempage**

A GÉNÉRALITÉS

Il a été reconnu depuis longtemps, par Chevreul, en 1838 (23), Mercer en 1844 (24), Persoz, en 1846 (25), Bolley, en 1859 (26), que les fibres textiles sont susceptibles de se gonfler dans les liquides.

Justin Mueller (27) et Schell (28) désignent les substances qui ont la propriété de se gonfler sous le terme de « turgoïdes », le phénomène étant la « turgescence ».

Le gonflement de la cellulose a un intérêt technique considérable, car il est accompagné de phénomènes moléculaires qui augmentent la surface active, en écartant, en quelque sorte, les molécules simples, ce qui permet la pénétration des solvants dans la cellulose pour obtenir le passage de l'état gonflé à l'état dispersé (29).

Par la turgescence, les propriétés des fibres sont modifiées ; l'étude de ces modifications ne peut être entreprise ici et nous conseillons aux intéressés de se rapporter aux travaux de Schwalbe (30), Nageli (31), Zacharias (32), Pelet-Jolivet (33), Justin Mueller (34), Freiburger (35), Haller (36).

Schorger (37) donne un aperçu des théories émises sur le gonflement :

- a) Théorie capillaire (38),
- b) Théorie osmotique,
- c) Théorie de la solution solide (39),
- d) Théorie de pression-diffusion (40),
- e) Théorie de la répulsion électrostatique (41).

Aucune des ces théories ne donne pleinement satisfaction.

MM. L. Meunier et R. Guyot (42) donnèrent, en 1929, une explication sur le gonflement des fibres cellulosiques, qui s'accorde parfaitement avec la formule de constitution de la cellulose de MM. H. Mark et K.-H. Meyer (43).

Quand on compare le gonflement dans l'eau d'une fibre de coton et d'un fil de soie viscosa, on constate que la fibre de coton gonfle beaucoup moins que le fil de soie. Ce gonflement serait dû à la polarité accusée des fonctions alcooliques pour l'eau. Cette polarité se manifeste, en premier lieu, sur les oxhydryles (OH) libres à la surface du cristallite.

Comme nous l'avons dit en traitant la cellulose, dans les fibres naturelles les cristallites sont disposés dans le sens de la longueur, dans l'axe même de la fibre ou forment, tout au moins, avec celle-ci, un angle déterminé et constant.

Cet accollement parallèle des cristallites met la majeure partie des oxhydryles des chaînes voisines en regard les uns des autres, ce qui permet de satisfaire beaucoup de valences secondaires; il s'ensuit une grande force de cohésion qui s'oppose à la pénétration des liquides de gonflement. Les oxhydryles libres de l'intérieur des cristallites sont peu accessibles, ils existent nombreux à la surface externe des cristallites; il en existe aussi à l'intérieur des cristallites quand les (OH) d'une chaîne ne se trouvent pas en regard des (OH) d'une autre chaîne ou s'en trouvent trop éloignés.

Dans la soie artificielle, les cristallites sont, en général, désorientés et allongés dans des directions quelconques, les (OH) libres de la surface, ceux, nombreux, de l'intérieur des cristallites et les cristallites eux-mêmes sont plus accessibles que ceux du coton, par exemple; c'est la raison du gonflement supérieur du fil de soie viscosa.

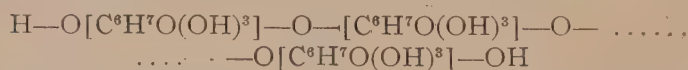
M. Raymond Guyot (44), comparant les taux de gonfle-

ment du coton hydrophile et de la soie viscosa, trouve que la soie donne un gonflement de 90 %, le coton hydrophile accuse dans les mêmes conditions une turgescence de 38 %. Dans la soie « Celta », la désorientation des cristallites, en raison de la construction spéciale de la fibre, provoque la mise en liberté de très nombreux oxhydryles et le gonflement à l'eau pure atteint 145 %.

Suivant M. R. Guyot, cité plus haut, à la température ordinaire, les fibres ne modifient pas leurs longueurs dans l'eau, mais augmentent leurs diamètres, ce qui serait dû, tout d'abord, aux molécules d'eau qui s'intercalent entre les cristallites, attirées et retenues par la polarité des oxhydryles libres de la surface, ensuite, il est supposable que les molécules d'eau pénètrent à l'intérieur des cristallites, attirées par les oxhydryles internes dont les valences ne seraient pas satisfaites; les liaisons existant entre les chaînes du faisceau ne sont pas arrachées, mais distendues et la force de cohésion est affaiblie.

Si, en partant de l'eau pure, le fil de soie viscosa est soumis à l'action de solutions de soude de concentrations croissantes, à la température ordinaire, le gonflement de la cellulose régénérée dépasse celui provoqué par de l'eau pure, il va en augmentant jusqu'au moment où la cellulose se disperse complètement dans la solution de soude qui est alors voisine de 3 N.

Dans ce phénomène, le gonflement est suivi d'une désaggrégation des faisceaux de cristallites et d'une séparation des chaînes. Les particules micellaires sont, à ce moment, formées par des chaînes ou tronçons plus ou moins longs provenant de cette désaggrégation, elles sont de forme :



Quand la concentration des lessives s'élève au-dessus de 3N, la dispersion colloïdale diminue; pour des solutions concentrées, il n'y a plus de dispersion, le gonflement est faible, mais il reste supérieur à celui provoqué par l'eau, on a affaire à ce moment à la mercerisation.

L'explication suivante est donnée aux phénomènes successifs par M. R. Guyot :

Dans les solutions de soude fortement inonisées, les ions Na^+ sont fortement polaires vis-à-vis de l'eau et retiennent une gaine de molécules d'eau qui les entourent, ce qui tend à augmenter le gonflement. Dans la première phase, les chaînes parallèles sont simplement écartées les unes des autres par l'eau intercalée, mais quand le gonflement est assez grand, les liaisons sont rompues et les chaînes sont libérées.

Avec des concentrations plus élevées que 3N, la soude réagit sur les groupements oxhydrides (OH) qui se transforment en (ONa), il y a alors formation d'alcali de cellulose. Les molécules d'eau sont sollicitées, d'une part, par le groupement (ONa), et, d'autre part, par la solution sodique externe, et l'action de cette dernière est d'autant plus énergique que la solution est concentrée, les molécules d'eau sont attirées plus ou moins hors des espaces intermicellaires; il s'ensuit que le gonflement et la dispersion diminuent quand croît la concentration de la lessive de trempage.

Le gonflement est un des principaux facteurs agissant sur la viscosité, nous jugeons donc utile de l'étudier rapidement. La grosse difficulté consiste à apprécier la turgescence; plusieurs méthodes sont préconisées, mais nous ne pouvons que les rappeler succinctement ici.

Hofmeister, en 1888 et 1890 (45), juge de la turgescence d'un turgoïde par son augmentation de poids; Fisher en 1901 (46) emploie une méthode basée sur les hauteurs de dépôt; Ostwald, en 1905 (47), détermine le gonflement par la viscosité; L. Meunier, en 1907 (48), par la méthode de centrifugation; Piest, en 1911 (49), se sert de la viscosité; Posnjak, en 1912 (50), mesure la pression de gonflement; Baker, en 1912 et en 1913 (51), reprend la méthode viscosimétrique; Rosenbohn, en 1914 (52), et Katz, en 1914 (53), se basent sur la chaleur dégagée par le gonflement; Justin Mueller, en 1917 (54), enregistre les variations de longueur; Knoevenagel, en 1921, 1922 et 1923 (55), modifie la méthode de Hofmeister; Joyner, en 1923 (56) recherche les facteurs influençant la méthode viscosimétrique; Auerbach,

en 1923 (57), mesure le gonflement par la charge de rupture; Schwalbe, en 1923 (58) se base sur l'absorption du réactif d'une solution titrée; Karger et T. Schmid, en 1925 (59), comme Auerbach, voient une relation entre le gonflement et la charge de rupture; Schwalbe et Feldmann, en 1925 (60) immergent le turgoïde dans une solution d'oxyde de fer et, suivant eux, il y a corrélation entre le gonflement et l'indice d'oxyde de fer retenu; Thiessen et Carius, en 1925 (61), suivent le gonflement par variation de l'épaisseur. Reinke, en 1925 (62), emploie sensiblement la même méthode que celle de Thiessen et Carius; Morgan et Libby, en 1927 (63), recherchent la quantité de liquide retenu par le turgoïde en le jetant, après gonflement, avec le liquide en excès, sur une toile métallique, puis en mesurant le liquide écoulé au bout d'un temps fixé, ce qui permet, par différence, de trouver le liquide retenu; Herzberg (64) reprend la méthode par charge de rupture et Morgan et Libby, en 1927 (65) tournent leurs études vers la même méthode.

Ce qu'il importe de connaître, c'est le gonflement inter-intracellulaire qui écarte les chaînes, permettant aux réactifs de toucher les oxhydryles (OH) libres.

Le gonflement, observé directement par lecture, ne semble pas être le reflet exact de cette turgescence des cristallites, car les amas de cristallites, c'est-à-dire les fibrilles, voire même les fibres, peuvent être écartés les uns des autres par l'action du trempage sans, pour cela, provoquer une turgescence très sensible des cristallites.

La méthode d'évaluation du gonflement par la recherche de l'augmentation de poids n'est pas exacte car dans notre cas, il restera, même après égouttage assez long, de la lessive de capillarité faussant le poids. Pour chasser le liquide de capillarité nous avons employé la méthode par centrifugation préconisée par M. Raymond Guyot (66), elle découle de celle de MM. L. Meunier et G. Rey (67); par la force centrifuge, l'eau de capillarité est éliminée alors que l'eau de gonflement résiste parfaitement à des forces centrifuges aussi élevées soient-elles. Le poids de la fibre centrifugée diminué du poids de la fibre sèche, donne la valeur du gon-

flement à l'eau, mais nous pensons qu'il n'en est pas de même avec une lessive de soude employée comme liquide de gonflement.

Si de la cellulose est gonflée à différentes concentrations sodiques et à des durées et températures variables, elle fixera un rapport hydroxyde de sodium : cellulose, variant d'un essai à l'autre, ce qui peut fausser les termes de comparaison ; de plus, le poids initial est faussé par départ d'hemicelluloses.

Nous avons déterminé le gonflement de la façon suivante :

I. Dans une feuille de cellulose est découpée une bande de pâte de bois de 5 cm de hauteur et d'une longueur voisine de trois fois le diamètre d'un pot turbine de filature.

II. La bande de cellulose est trempée dans une lessive sodique ; pour éviter son arrachement, elle repose en position horizontale dans la lessive sur un support fait d'une toile métallique.

III. Quand la durée de trempage est suffisante, la lessive en excès est évacuée et la cellulose s'égoutte pendant un certain temps.

IV. Après égouttage, la cellulose alcalinisée est placée par application régulière, autant que faire se peut, sur la paroi intérieure d'un pot turbine. La centrifugation dure 15 minutes à la température ordinaire de la salle.

V. Sur l'alcali de cellulose essoré, deux échantillons sont prélevés, l'un pour rechercher le poids (p), en grammes, de NaOH fixée ou retenue sur 100 grammes d'alcali de cellulose ; l'autre, le poids (P) de cellulose existant dans la même quantité.

VI. La différence 100-P représente un poids d'eau et de soude.

Dans nos essais nous considérons ces éléments comme formant une lessive dont la teneur pour 100 en hydroxyde de sodium est donnée par :

$$\frac{p \times 100}{100 - P}$$

Cette concentration déterminée, il est facile de trouver la densité D de la lessive avec une table de correspondances.

VII. Le volume (v) de lessive sodique fixée ou retenue sur un poids (P) de cellulose est donné par :

$$\frac{100-P}{D}$$

Nous appelons indice de gonflement le volume (V_{cm^3}) de lessive fixée sur 100 grammes de cellulose sèche et traitée. (V) est donné par la formule :

$$\frac{v \times 100}{P}$$

En travaillant avec notre méthode, nous tenons compte du départ des hémicelluloses.

Nous tenons à signaler la méthode de détermination du gonflement préconisée par M. le Professeur A. Lottermoser et son collaborateur M. Hans Radestock (68).

Ces chercheurs construisent l'appareil suivant, duquel nous donnons la figure.

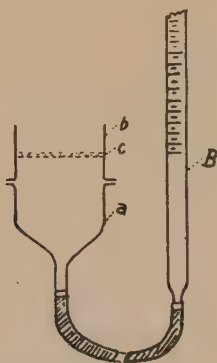


Fig. 1

Un vase cylindrique (a) se termine en forme d'entonnoir, ce qui permet de le réunir, par un tube en caoutchouc, à une burette graduée (B). Le vase (a) est surmonté d'un cylindre (b) dont la partie inférieure s'applique d'une façon parfaite sur la partie supérieure de (a); (a) et (b) peuvent

être réunis hermétiquement par des attaches. (b) possède à mi-hauteur un tamis (c) en pâte poreuse de verre.

Pour se servir de l'appareil, (a) et (b) sont réunis et du mercure est versé dans la burette jusqu'à ce que celui-ci atteigne la partie inférieure du tamis de (b) et qu'il soit au zéro dans (B). La burette est baissée de telle façon que le mercure descende au-dessous du joint de réunion de (a) et (b).

Après séparation de (b) et de (a), un morceau de cellulose à étudier est posé sur le mercure puis (b) est remis en place, la burette (B) est placée à une hauteur telle que le mercure soit au même niveau dans la burette et dans le vase de gonflement. Le volume de la cellulose est lu directement sur la burette.

Dans (b), au-dessus du filtre, est versée de la lessive alcaline puis (B) est légèrement descendu, la lessive passe à travers la pâte de verre et vient gonfler la cellulose. L'air est déplacé et peut s'échapper. Après gonflement le niveau du mercure est équilibré pour arriver à la partie inférieure du tamis, le volume de la cellulose gonflée est donné par lecture directe.

Les auteurs appellent « chiffre de gonflement » le quotient du volume après gonflement sur le volume initial.

Nous n'avons pas employé cette méthode car il nous était impossible de construire l'appareil.

B. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES LESSIVES SUR LA TURGESCECE DE LA PATE DE BOIS

Les échantillons de la pâte de bois utilisée sont mercerisés, pendant 1 h. 30, à 20° avec des lessives de concentrations croissantes. L'indice de gonflement a été recherché par la méthode indiquée.

Dans une première phase, le gonflement augmente avec l'accroissement des lessives en hydroxyde de sodium, jusqu'à 12 %.

Il en est inversement dans une seconde phase où le gonflement diminue avec des lessives de plus en plus fortes.

Concentration des lessives en NaOH %	Indice de gonflement
Eau pure (témoin)	40
2	51
4	67
6	73
8	88
10	114
12	132
14	121
16	99
18	103
20	89
25	85

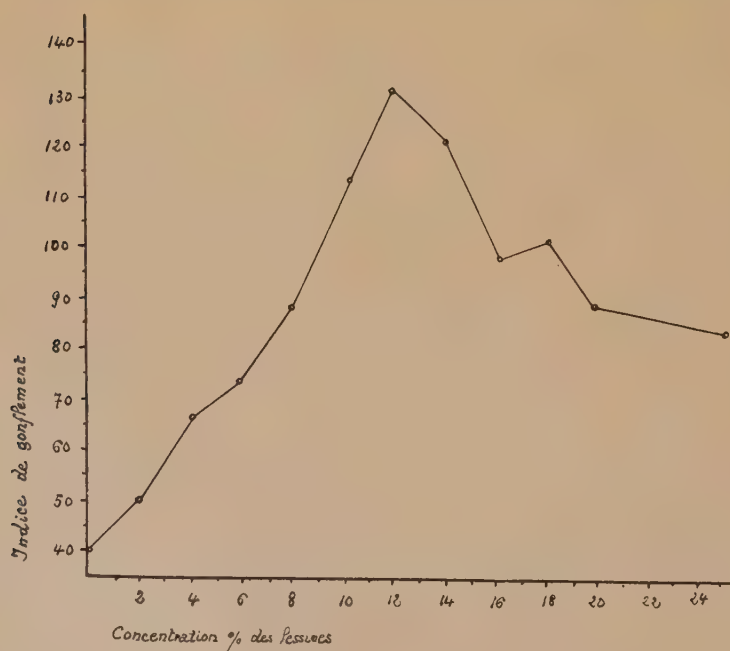


Fig. 2

On peut expliquer ce phénomène de la façon suivante : les fonctions alcooliques fortement polaires vis-à-vis des ions Na^+ attirent ceux-ci ; mais les Na^+ sont aussi polaires vis-à-vis de l'eau et entraînent dans leur déplacement une gaine de molécules d'eau.

Dans le premier cas, le gonflement croît avec le degré d'ionisation des lessives, jusqu'à une teneur de 12 % en hydroxyde de sodium.

Dans le second cas, les groupements (ONa) qui ont pris naissance par l'action de la soude sur les oxhydryles (OH) sont aussi polaires vis-à-vis de l'eau ; de sorte que les molécules d'eau sont sollicitées d'une part, par les groupements (ONa), d'autre part, par la solution sodique externe qui exerce, pour des concentrations supérieures à 12 % de NaOH , une force polaire plus grande que celle exercée par les groupements (ONa), et d'autant plus élevée que la teneur en hydroxyde de sodium est plus forte ; les molécules d'eau sont attirées de plus en plus hors de la fibre, ce qui explique la décroissance du gonflement.

MM. A. Lottermoser et H. Radestock (69), employant leur méthode, que nous avons décrite, déterminent les chiffres de gonflement de diverses celluloses avec des lessives alcalines différentes à concentrations variées.

Nous ne retiendrons que les résultats obtenus avec une lessive de soude et sur une pâte de bois servant à la fabrication des soies artificielles. Ceux-ci font l'objet des tableau et diagramme qui suivent.

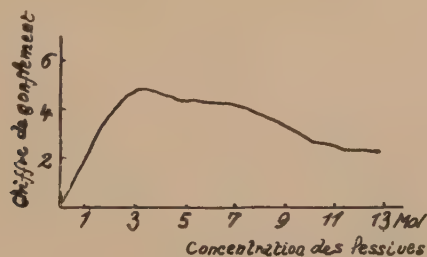


Fig. 3

Concentrations des lessives en Mol.	Chiffre de gonflement
0,2	1,65
0,7	2,60
1,5	3,30
2,2	4,30
3,2	4,80
3,8	4,70
4,5	4,31
5,3	4,30
6,0	4,30
6,8	4,20
7,5	4,00
8,3	3,70
9,0	3,43
9,8	2,90
10,5	2,30
11,2	2,30
11,1	2,26
12,8	2,25

Suivant ces auteurs, dans une première phase, le gonflement augmente rapidement puis plus lentement, mais constamment jusqu'au maximum, atteint avec une lessive de concentration de 3,15 Mol. Il diminue ensuite rapidement jusqu'à 4,5 Mol. et reste tout à fait constant jusqu'à 6,8 Mol., à ce moment la courbe tombe uniformément jusqu'à 10,5 Mol. puis prend une seconde position de repos.

MM. D'Anŕ et A. Jaeger (70) trouvent que la pâte de papier a une turgescence maximum pour une lessive de 11 à 12 pour cent de NaOH (en volumes).

Dans le cas du coton, MM. Percival, Cuthberthon et Hibbert (71) trouvent que le maximum de gonflement est produit par une lessive de 14 % de teneur en hydroxyde de sodium.

MM. Photiyeff, Yakimansky et Sotoff (72) pensent qu'il faut une solution à 18 % de NaOH pour atteindre le maximum de gonflement; ces différences de concentrations doivent provenir du traitement préliminaire de la cellulose (73).

C. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE TREMPAGE
SUR LA TURGESCECE DE LA PATE DE BOIS

Des bandes de pâte de bois sont mercerisées dans une lessive à 20 % de teneur en hydroxyde de sodium, pendant 1 h. 30, à diverses températures.

Dans l'essai 1, une capsule en porcelaine contenant la lessive est entourée par un mélange de glace et de sel marin; le trempage est commencé quand la lessive accuse une température constante.

Dans l'essai 2, la capsule est plongée dans la glace fondante.

Les essais 3 et 4 sont effectués dans une étuve à température constante.

Essai	Température	Indice de gonflement
1	— 18°	152
2	0°	107
3	25°	85
4	50°	71

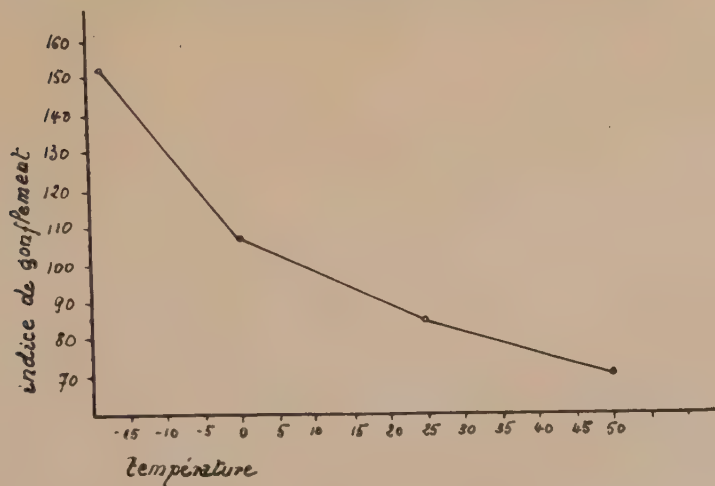


Fig. 4

Une élévation de la température de trempage diminue le gonflement de la cellulose. La turgescence augmente rapidement pour un abaissement de la température au-dessous de 0°, comme le montre le graphique.

M. R. Guyot (74), observant le gonflement à l'eau des principales fibres, trouve les résultats suivants :

Nature de la fibre	Gonflement à 25° %	Gonflement à 55° %
Soie viscosa	89,7	86,8
	89,6	86,3
Soie d'acétate	24,4	14,8
	24,1	15,0
Coton non blanchi	36,8	21,9
	36,8	21,8
Soie naturelle	46,5	30,2
	45,7	31,0
Laine	43,4	39,3
	42,2	39,6

MM. B. Rassow et Wadewitz (75) observèrent le gonflement du coton lors de la mercerisation, à températures di-

Essai	Température de mercerisation	Gonflement
1	— 20°	Très fort
2	— 10°	—
3	0°	Normal
4	+ 10°	—
5	+ 20°	—
6	+ 30°	Faible
7	+ 40°	—
8	+ 60°	—
9	+ 80°	—

verses, avec contact d'une lessive de soude à 18 % de NaOH, pendant deux heures. Leurs constatations, sur ce point, peuvent être résumées dans le tableau du bas de la page 34.

M. O. Faust (76) observe de même que le gonflement diminue quand la température s'élève; donc, la turgescence, en règle générale, varie pour les diverses celluloses étudiées en raison inverse de la température.

D. — INFLUENCE DE LA DURÉE DE TREMPAGE SUR LA TURGESCECE DE LA PATE DE BOIS

Des bandes de pâte de bois sont mercerisées dans une lessive à 20 % de teneur en hydroxyde de sodium, par un contact plus ou moins prolongé, à 20°.

Essai	Durée de trempage	Indice de gonflement
1	2 minutes	76
2	5 —	94
3	10 —	94,5
4	15 —	95
5	30 —	96,5
6	1 heure	98
7	2 heures	98,5
8	12 —	107,1
9	24 —	106,2
10	36 —	96
11	48 —	94,3
12	60 —	94,7
13	72 —	94

Les graphiques montrent que le gonflement est d'abord très rapide et qu'une durée de trempage de moins de dix minutes est suffisante pour obtenir une turgescence qui ne croît plus que lentement pendant 12 heures pour se maintenir sensible-

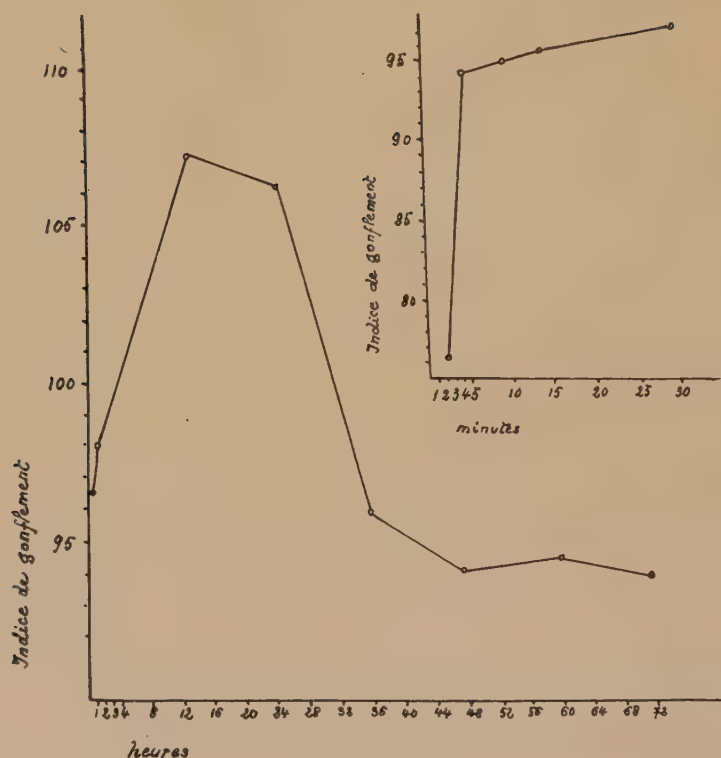


Fig. 5

ment en palier jusqu'à 24 heures puis baisser ensuite d'une telle façon qu'après 36 heures le gonflement soit revenu ce qu'il était au bout de 30 minutes environ. Par la suite, il semble baisser, mais d'une manière presque insensible.

Suivant MM. Lottermoser et Radestock (77) le gonflement initial serait, de même, atteint en quelques minutes puis augmenterait lentement pendant 12 à 15 heures jusqu'à un maximum qui se maintiendrait environ 8 heures. Ce gonflement maximum commencerait à descendre après 20 à 24

heures pour revenir, après 30 heures environ à la valeur initiale.

Par la suite le gonflement ne se modifierait plus. Dans leurs essais ils observèrent que la différence entre le gonflement maximum et le gonflement initial ne serait jamais supérieure au quart de gonflement initial.

Nos résultats ont une certaine analogie avec ceux de ces auteurs.

E. — INFLUENCE DE L'ORIGINE DE LA CELLULOSE SUR SA TURGESCECE

M. R. Guyot (78) a étudié le gonflement du coton brut et du coton blanchi après mercerisation par un contact de 5 minutes avec des lessives sodiques de concentration croissante. Les fibres sont ensuite rincées à l'eau et le gonflement est déterminé après centrifugation. Les résultats suivants furent obtenus :

Titre de la solution sodique mercerisante	Gonflement % du coton blanchi	Gonflement % du coton brut
(Témoin) O	40,5	38,8
N	45	45,7
2 N	47,4	54,1
4 N	91,5	105,2
6 N	92,8	100,9
8 N	89,4	101,0

Sur de la soie viscose, le maximum de gonflement provoquant la dispersion colloïdale est provoqué par une lessive voisine de 3 N; on peut déduire :

1) Dans une lessive sodique quelconque le coton brut gonfle moins que le coton blanchi.

2) Plus une fibre a été traitée chimiquement, moins elle réclame une lessive forte pour passer par son maximum de gonflement.

Nous avons vu, en étudiant l'influence de la température de trempage sur la turgescence de la pâte de bois, que dans les mêmes conditions de traitement le gonflement % à l'eau des principales fibres varie avec les origines différentes.

M. Weltzien (79) reconnaît de même que le gonflement est d'autant moins prononcé que la cellulose a été moins modifiée antérieurement; c'est la raison pour laquelle des celluloses natives exigent pour leur alcalinisation des solutions alcalines plus concentrées que des celluloses déjà traitées.

M. Th. Lieser (80) dit que pour transformer une cellulose native en alcali de cellulose, il est nécessaire d'employer une lessive d'environ 5 N, la concentration pouvant être moindre pour les lignocelluloses, les celluloses régénérées et pour les soies artificielles qui se transforment déjà avec de la soude normale.

MM. Lottermoser et Radestock (81) démontrèrent expérimentalement que plus une cellulose industrielle a été broyée finement lors de sa préparation, plus elle gonfle dans les solutions alcalines.

F. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE CONDITIONNEMENT SUR LA TURGESCECE DE LA PATE DE BOIS

Des échantillons de pâte de bois sont chauffés pendant quatre-vingt-seize heures environ à diverses températures, puis mercerisés par un trempage de 15 minutes à 20° dans une lessive à 20 % de teneur en hydroxyde de sodium.

La recherche des indices de gonflement donne les résultats suivants :

Température du chauffage préalable	Indice de gonflement
20°	98,3
30°	97,9
40°	94,5
50°	94,5
75°	91,3

En déduction, l'élévation de la température du conditionnement diminue la turgescence; un phénomène analogue a été observé par M. R. Guyot (82) par gonflement, dans l'eau, de soie chauffée préalablement à diverses températures, pendant quarante-huit heures.

Température du chauffage préalable	Gonflement %
25°	81,2
57°	79,5
78°	78,7
102°	74,1
117°	67,3
143°	62,0

MM. Lottermoser et Radestock (83) affirment de même que des celluloses chauffées à une température de 100° subissent pour le moins des changements physiques entraînant une diminution du gonflement.

G. — INFLUENCE DE LA DURÉE DE CONDITIONNEMENT DE LA PÂTE DE BOIS SUR SA TURGESCECE

Des échantillons de pâte de bois chauffés pendant des temps différents, à 50°, sont ensuite mercerisés par un trempage de

30 minutes, à 20°, dans une lessive à 20 % de teneur en NaOH puis l'indice de gonflement est recherché.

Durée du chauffage préalable	Indice de gonflement
0 heure	97,0
10 heures	96,9
20 —	95,3
35 —	94,0
48 —	92,7
72 —	91,1
96 —	89,3
150 —	88,1

L'augmentation de la durée de conditionnement diminue donc l'indice de gonflement.

M. R. Guyot (84) trouve de même que de la soie chauffée pendant des temps variables à 105° C gonfle de moins en moins quand le chauffage préalable a été de plus en plus prolongé.

Durée du chauffage préalable	Gonflement %
0 heure	81,5
8 heures	79,8
15 —	79,0
23 —	77,3
30 —	76,3
40 —	73,1
64 —	70,6
80 —	65,4

H. — INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ DE LA PÂTE DE BOIS
SUR SA TURGESCECE

Des échantillons à diverses teneurs en eau sont trempés à 20° pendant 15 minutes, dans une lessive à 20 % de teneur en hydroxyde de sodium.

Humidité %	Indice de gonflement
4,72	97,3
5,84	97,1
7,03	98,4
9,13	99,7
10,23	99,3

L'humidité n'a pas beaucoup d'action sur le gonflement de la pâte de bois au trempage; il semble qu'une teneur en eau croissante provoque une légère augmentation du gonflement.

I. — INFLUENCE DE L'ÉTAT PHYSIQUE DE LA PÂTE DE BOIS
SUR SA TURGESCECE

De la cellulose râpée, à 6,04 % d'humidité est mercerisée, à 20°, dans une lessive à 20 % de NaOH, pendant 15 minutes. Au bout de ce temps, le mélange est filtré sur de la batiste et l'alcali de cellulose centrifugé dans cette toile.

Son indice de gonflement est 98,2 quand un échantillon de pâte de bois en feuille, mercerisé dans les mêmes conditions accuse un indice de gonflement de 91,3.

Les échantillons provenaient, dans les deux cas, de la même feuille, pour éviter des conditionnements différents.

Il résulte qu'une cellulose traitée mécaniquement a une plus forte turgescence qu'une cellulose non traitée.

J. — MODIFICATIONS PHYSIQUES DE LA CELLULOSE
DANS L'ALCALI DE CELLULOSE

A l'aspect extérieur il est impossible de reconnaître l'âge d'un alcali de cellulose.

Suivant MM. Rassow et Wadewitz (85), sur l'alcali de cellulose de coton, on peut reconnaître le vieillissement à la brisure des fibres : dans le premier âge, la brisure est nette tandis qu'un vieil alcali de cellulose présente une brisure dentelée.

Par vieillissement, la ténacité et l'élasticité des fibres de coton alcalinisé diminuent.

Par maturation l'alcali de cellulose dégage une odeur caractéristique.

CHAPITRE IV

**Modifications chimiques de la cellulose
lors du trempage
et dans l'alcali de cellulose**

A. — GÉNÉRALITÉS

M. Mercer (86) a signalé, en 1844, que la cellulose trempée dans de la soude concentrée subissait une action que nous connaissons industriellement sous le nom de mercerisation (87). Dans cette opération, la fibre absorbe l'hydroxyde de sodium, elle se gonfle, turgescence, ce qui la rend plus cylindrique, ses propriétés physiques, chimiques (88) et tinctoriales sont modifiées.

Les chercheurs ne sont pas d'accord sur l'interprétation de la mercerisation; pour les uns, il n'y a qu'une adsorption physique de la lessive de soude par la fibre, pour les autres, il y a réaction chimique (89).

M. Mercer admet que l'alcali de cellulose a la formule $C^{12}H^{20}O^{10}.2NaOH$.

M. Gladstone (90), en 1852, pense avoir montré que la combinaison de l'alcali et de la cellulose a lieu dans le rapport $(C^6H^{10}O^5)^2.NaOH$.

M. Vieweg (91), en 1907 et 1908, trouva la formule
 $(C^6H^{10}O^5)^2.NaOH$

en alcalinisant la cellulose avec une lessive de soude de 16 à 20 % et $C^6H^{10}O^5.NaOH$ avec une lessive à 40 %. Suivant

cette constatation, il y aurait deux alcalis de cellulose, l'un $(C^6H^{10}O^5)^2.NaOH$ provenant d'une alcalinisation par lessive peu concentrée; l'autre, $C^6H^{10}O^5.NaOH$, d'une lessive concentrée.

MM. Hubner et Telscher (92), en 1909, réfutent la formule de Gladstone.

M. Karrer (93) confirme, en 1921, la formule
 $(C^6H^{10}O^5)^2.NaOH$.

MM. Rassow et Wadewitz (94), en 1923, admettent plutôt la composition d'un alcali de cellulose de formule
 $C^6H^{10}O^5.NaOH$.

Ils supposent qu'à une réaction chimique indéniable se superpose peut-être un phénomène physique d'adsorption dû à la nature colloïdale de la fibre.

M. Heuser (95), en 1924, se prononce nettement pour une combinaison chimique entre la cellulose et la soude et admet la formule $(C^6H^{10}O^5)^2.Na$.

MM. d'Ans et Jaeger (96), en 1925, trouvent comme Vieg, que des lessives de soude de concentration comprise entre 16 à 24 % donnent l'alcali de cellulose : $(C^6H^{10}O^5)^2.NaOH$; un nouvel équilibre existerait avec une solution de soude à 36 % mais pratiquement il ne s'établira pas dans la méthode ordinaire de préparation de l'alcali de cellulose pour laquelle on emploie des lessives beaucoup plus faibles.

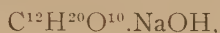
MM. Photiyeff, Yakimansky et Sotoff (97), en 1929, donnent la formule $C^6H^{10}O^5.NaOH$; M. Neale (98) penche pour $C^6H^9O^5.Na$; la même année, MM. Rassow (99), Lottermoser et Radestock (100), Rassow et Wolf (101) confirmèrent $(C^6H^{10}O^5)^2.NaOH$.

MM. Percival, Cuthberthon et Hibbert (102), en 1930, mettent en doute l'existence du composé $(C^6H^{10}O^5)^2.NaOH$.

En 1931, $(C^6H^{10}O^5)^2.NaOH$ est cité par MM. Rassow et Schwartze (103), Wolff (104) et Faust (105).

La majeure partie des avis se porte sur un alcali de cellulose prenant naissance dans le rapport $(C^6H^{10}O^5)^2.NaOH$;

mais il reste à savoir si on a affaire à un complexe moléculaire :



ou à un alcoolate :



par exemple.

B. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES LESSIVES DE TREMPAGE SUR LA QUANTITÉ DE SOUDE RETENUE PAR LA CELLULOSE.

Cinq grands verres numérotés, contenant chacun 50 gr de cellulose râpée, accusant 5,13 % d'humidité, reçoivent :

1. — 400 cm³ de lessive sodique à 10 %.
2. — 400 cm³ de lessive sodique à 15 %.
3. — 400 cm³ de lessive sodique à 20 %.
4. — 400 cm³ de lessive sodique à 25 %.
5. — 400 cm³ de lessive sodique à 30 %.

Après deux heures de trempage, à 20°, la soude en excès est rejetée et l'alcali de cellulose amené au poids de 150 gr par pressage et suçage à l'aide d'un papier-filtre ; sur chaque échantillon d'alcali de cellulose nous avons titré, à plusieurs reprises, la soude retenue, les chiffres moyens sont réunis dans le tableau ci-dessous :

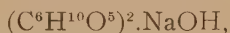
Echantillon	Concentration % de la lessive de trempage	Grammes NaOH retenus sur :		Rapport moléculaire soude : cellulose initiale sèche
		100 grammes d'alcali de cellulose	100 grammes de cellulose initiale sèche	
1	10	6,5	19,5	0,79
2	15	10,3	30,9	1,25
3	20	14,9	44,7	1,81
4	25	16,6	49,8	2,02
5	30	19,6	58,8	2,38

La quantité de soude retenue (soude combinée adsorbée et absorbée) par la cellulose brute lors du trempage dépend de

la concentration des lessives ; plus la lessive est forte, plus il y a d'hydroxyde de sodium de retenu.

Si on admet que la formule de l'alcali de cellulose est $C^6H^{10}O^5.NaOH$ (ce qui est peu probable), pour une alcalinisation complète, près de 25 gr de NaOH doivent être retenus sur 100 gr de cellulose et l'essai 1 ne serait qu'imparfaitement alcalinisé ; le trempage demanderait donc à être effectué avec des lessives de concentration supérieure à 15 %. En acceptant la formule $(C^6H^{10}O^5)^2.NaOH$, l'essai 1 semble avoir suffisamment de soude puisque 19,5 gr sont retenus, mais il n'en est rien, car dans ce poids entre celui de la soude non combinée.

Comme nous le verrons plus loin, il y a moins de 12,5 gr de NaOH de liés à la cellulose, ce qui était prévisible puisque le gonflement maximum, correspondant à la formule



n'est obtenu que par emploi d'une lessive de 12 % de teneur en hydroxyde de sodium (pour un trempage de 1 h 30, à 20°).

C. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES LESSIVES DE TREMPAGE SUR LA LIAISON SOUDE-CELLULOSE

Il était à prévoir que des lessives de trempage de concentration croissante laisseraient des quantités de soude différentes sur la pâte de bois. Dans l'essai suivant, nous avons recherché l'action de la concentration sur la liaison soude-cellulose.

Des échantillons de pâte de bois, de même poids : 1 gr et de même humidité : 6,92 %, sont traités par des lessives de concentration croissante durant une heure, à 20°. Sitôt ce trempage, les échantillons sont pressés de telle manière à obtenir dans chaque cas 3 gr d'alcali de cellulose. Les différents alcalis de cellulose sont laissés au repos pendant environ soixante-seize heures, à 20°.

Après cette maturation, les échantillons sont mis, à 20°, en présence de 10 cm³ d'alcool à 95 %, pendant quatre heures, l'alcool étant renouvelé toutes les 30 minutes. Par un tel traitement l'alcali non combiné est entraîné et le dernier lavage n'accuse qu'une très faible alcalinité ou aucune (106). La

soude restant sur la cellulose peut être considérée comme celle liée chimiquement, elle est analysée dans le produit épuisé par $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N}/5$.

Pour rendre le titrage plus exact, l'alcali de cellulose est chauffé avec 150 cm³ environ d'eau, pour faciliter la libération de la soude. La liaison est calculée sur la cellulose séchée après trempage, titrage, lavage et rinçage.

Par des durées différentes de contact entre l'alcali de cellulose et l'alcool, à des températures variables, l'alcali lié à la cellulose est plus ou moins entraîné, nous nous sommes donc attaché à agir toujours de la même façon dans les mêmes conditions.

Les résultats sont les suivants :

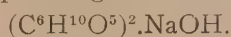
Echan- tillon	Concentration des lessives %	Grammes NaOH liés à 100 grammes de cellulose traitée	Rapport moléculaire soude : cellulose traitée
1	10	8,2	0,33
2	12	12,1	0,49
3	14	12,9	0,52
4	16	13,6	0,53
5	18	13,9	0,56
6	20	14,2	0,57
7	25	14,6	0,59
8	35	25,9	1,05
9	40	27,1	1,09

Il résulte que :

1° Des lessives de concentration croissante lient sur la cellulose des quantités de plus en plus grandes d'hydroxyde de sodium.

2° Une lessive de 10 % de teneur en NaOH est insuffisante pour alcaliniser complètement la pâte étudiée.

3° Une lessive de 12 %, qui donne le maximum de gonflement, est suffisante pour engendrer l'alcali de cellulose :



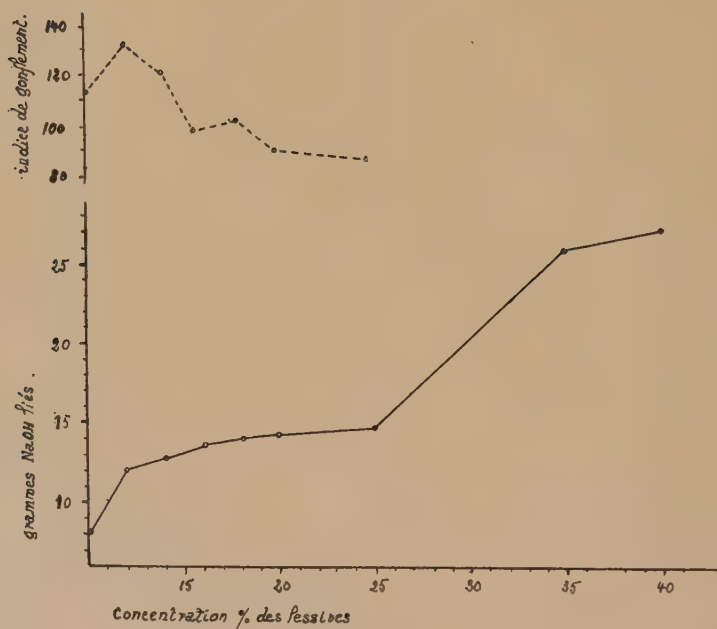


Fig. 6

4° La courbe de fixation de la soude sur la cellulose ne suit pas celle du gonflement. Elles ont un même sens pour des concentrations inférieures à 12 % de teneur en hydroxyde de sodium, c'est-à-dire jusqu'au passage maximum du gonflement.

MM. Rassow et Wadewitz (107) étudièrent l'action de la concentration des lessives de trempage sur le coton. Ils préparèrent des alcalis de cellulose en faisant tremper du coton dans des lessives à différentes concentrations, pendant 30 minutes. Au bout de ce temps, l'excès de soude est exprimé de telle façon que le produit humide pèse encore trois fois le poids de la cellulose initialement employée.

Dans chaque échantillon, la soude est entraînée par des lavages à l'alcool, jusqu'à neutralité à la phénolphthaléine; la soude encore fixée sur la cellulose est analysée et les résul-

tats permirent d'établir le tableau suivant, qui amène aux mêmes conclusions : augmentation de la quantité de soude retenue avec la croissance de la concentration des lessives de mercerisage; l'alcalinisation est incomplète avec des lessives à pourcentages faibles.

Dans le cas du coton, une concentration croissante semble donner des alcalis de cellulose dont le rapport moléculaire se rapproche de 1.

Essai N°	Concentration de la lessive de trempage %	Grammes NaOH retenus sur 100 gr de cellulose sèche initiale	Rapport moléculaire soude : cellulose sèche initiale
a	10	4,08	0,17
b	15	12,72	0,52
c	20	16,71	0,68
d	21	20,25	0,82
e	25	21,95	0,89
f	30	22,90	0,93
g	35	24,52	0,99
h	40	25,80	1,05

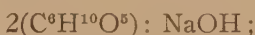
L'effet de la concentration sur la liaison soude-cellulose a été encore mis en évidence dans l'essai suivant, dû aux auteurs précédemment cités.

Du coton fut mercerisé puis exprimé; l'eau de l'alcali de cellulose fut chassée par le toluène bouillant; enfin le produit jaune fut lavé à l'alcool absolu.

Essai N°	Concentration des lessives %	Grammes NaOH liés sur 100 gr de cellulose sèche initiale	Rapport moléculaire soude : cellulose sèche initiale
1	18	27,10	1,10
2	12	26,44	1,07
3	6	16,09	0,68

Dans ce cas, une solution de 12 % de teneur en hydroxyde de sodium est suffisante pour produire le rapport moléculaire de 1, tandis que, comme nous l'avons vu dans ce même chapitre, pour obtenir un tel résultat, par lavage d'alcali de cellulose humide, il faut employer une lessive de 30 %. La plus forte fixation de soude sur la cellulose ne peut être attribuée à l'élévation de température qui, au contraire, tend à diminuer la quantité de NaOH liée. L'explication la plus plausible est la suivante : par chauffage avec le toluène, l'eau de l'alcali de cellulose est chassée et la solution de soude se concentre de plus en plus, agissant ainsi sur la cellulose en liant sur celle-ci sa soude dans des proportions croissantes.

MM. Lottermoser et Radestock (108) étudièrent la fixation de la soude sur la cellulose lors d'une élévation de la concentration de la lessive de trempage. Ils remarquèrent, comme il est visible sur leur courbe ci-dessous, deux positions de repos dans la fixation ; la première entre 3,7 et 6,8 mol. et correspondant à l'alcali de cellulose de rapport moléculaire



la deuxième apparaît à 10 mol. et se maintient, elle correspond à l'alcali de cellulose : $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 : \text{NaOH}$.

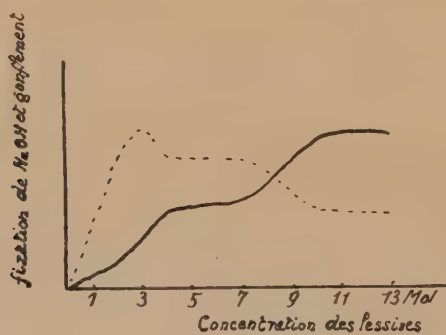


Fig. 7

Le trait continu se rapporte à la fixation de l'hydroxyde de sodium.

Le trait recoupé indique le gonflement correspondant.

D. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE TREMPAGE
SUR LA LIAISON SOUDE-CELLULOSE

Sur une feuille de pâte de bois accusant une humidité de 5,94 %, des échantillons de chacun 1 gr sont prélevés et traités pendant une heure avec une lessive de 20 % de teneur en NaOH à des températures différentes. La cellulose humide est amenée dans chaque essai au poids de 3 gr puis, sous cet état, laissée au repos durant quarante-huit heures à 20°. L'alcali non combiné est éliminé par la méthode déjà indiquée et l'hydroxyde de sodium encore fixé sur la pâte est analysé. Les résultats sont calculés par rapport à la cellulose traitée, c'est-à-dire privée d'hémicelluloses.

Essai	Température de trempage	Grammes NaOH retenus sur 100 gr de cellulose traitée	Rapport moléculaire soude : cellulose traitée
1	0°	32,0	1,30
2	20°	24,7	1,00
3	25°	23,9	0,97
4	30°	22,5	0,92
5	35°	21,3	0,86
6	50°	19,5	0,79

Nous pouvons en déduire que :

1° L'élévation de la température de trempage provoque une diminution de la quantité de soude liée à la cellulose.

2° Pour une lessive de concentration donnée, la courbe de fixation de la soude sur la cellulose suit celle du gonflement.

3° Par abaissement de la température de trempage, une lessive de force donnée agit sur la cellulose comme une lessive beaucoup plus concentrée à température plus élevée. Ceci découle du fait qu'à 0° une lessive de trempage de 20 % de teneur en NaOH, fixe, sur 100 gr de cellulose sèche, 32 gr de

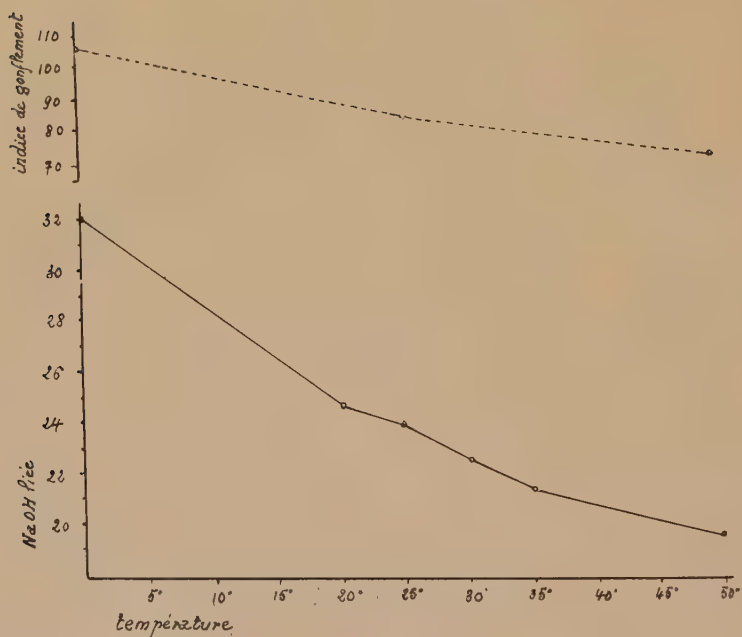


Fig. 8

NaOH, tandis qu'à 20° elle ne lie que 24,5 gr et il faut une lessive de plus de 35 % à cette température pour fixer 32 gr de NaOH.

Il s'ensuit qu'on obtient les mêmes effets de mercerisation aux températures basses avec des lessives moins concentrées que celles employées dans les conditions ordinaires de trempage. D'après M. Heuser (109), la lessive de mercerisation ne doit contenir, à la température de -10° , que 6,5 % de NaOH.

MM. Rassow et Wadewitz (110) constatèrent de même que la quantité d'alcali qui se combine à la cellulose de coton augmente avec l'abaissement de la température, ils obtinrent les résultats suivants en analysant l'hydroxyde de sodium encore lié à l'alcali de cellulose après de nombreux lavages à l'alcool absolu, à des températures différentes :

Essai	Température d'épuisement	Grammes NaOH liés à 100 gr de cellulose initiale
1	20°	16,71
2	50°	11,03
3	78°	8,99

Par comparaison avec nos essais, l'influence de la température de trempage semble moins marquée avec la cellulose de bois.

E. — INFLUENCE DE LA DURÉE DE TREMPAGE
SUR LA LIAISON SOUDE-CELLULOSE

Sur une feuille de pâte de bois accusant une humidité de 6,72 %, des échantillons de chacun 1 gr sont prélevés puis traités pendant des temps différents avec une lessive sodique de 20 % de teneur en NaOH, à une température de 20°; la cellulose alcalinisée est pressée pour obtenir dans chaque essai 3 gr de matière humide, celle-ci est laissée soixante-douze heures au repos, à 20° puis lavée à l'alcool.

La soude est analysée dans chaque essai et les résultats sont calculés sur la cellulose sèche après traitement.

Essai N°	Durée du trempage	Grammes NaOH liés sur 100 gr de cellulose sèche après traitement	Rapport moléculaire soude-cellulose
1	2 minutes	10,3	0,42
2	5 —	12,9	0,52
3	30 —	13,2	0,53
4	1 heure	14,1	0,57
5	5 heures	14,9	0,60
6	10 —	17,9	0,72
7	15 —	23,3	0,94
8	20 —	28,2	1,14
9	25 —	24,6	0,99
10	30 —	21,4	0,87
11	35 —	18,7	0,76

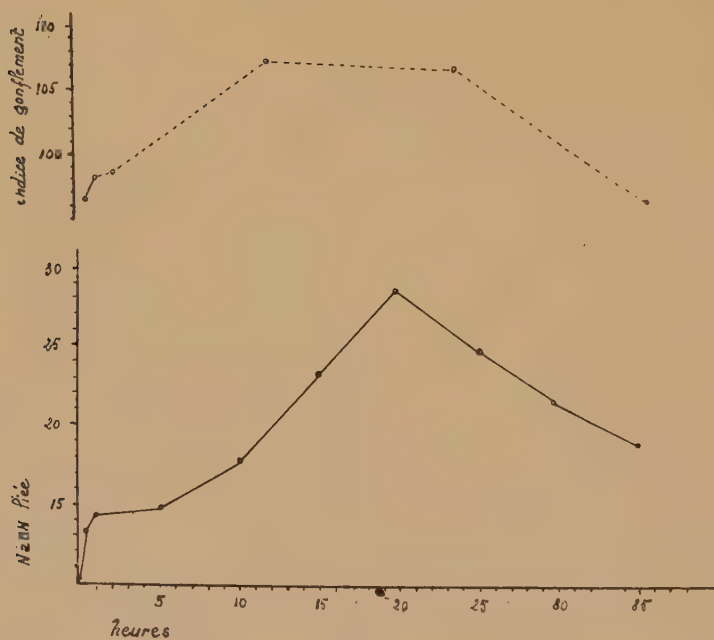


Fig. 9

Deux minutes semblent insuffisantes pour le trempage, tandis que 5 minutes d'action engendrent un alcali de cellulose dont la quantité de soude liée n'augmente que très lentement par prolongation du trempage. M. Minaeff (111) a dit de même que la trempée est rapide et que 90 % de la soude absorbable sont absorbés pendant la première minute.

La courbe de fixation de la soude sur la cellulose semble suivre celle de la turgescence de la pâte dans les mêmes conditions de concentration, température et temps.

MM. Rassow et Wadewitz (112), en mercerisant du coton par action d'une lessive de soude, de 18 % de teneur en NaOH, pendant des temps différents, ne trouvèrent pas ou très peu de différence sur la quantité de soude liée à la cellulose, après des trempages de 5 minutes et de vingt-quatre heures.

F. — INFLUENCE DE L'ORIGINE DE LA CELLULOSE
SUR SA LIAISON AVEC LA SOUDE

MM. Rassow et Wadewitz (113), mercerisant du coton avec une lessive de 18 % de teneur en hydroxyde de sodium, trouvèrent les résultats suivants :

Essai	Grammes NaOH liés à 100 gr de cellulose sèche	Rapport moléculaire soude : cellulose	Temps de trempage
1	17,15	0,69	5 minutes
2	16,91	0,69	24 heures

Comparativement, de la pâte de bois de 6,22 % d'humidité, trempée pendant les mêmes temps, à 20°, dans une lessive à 18 %, donne :

Essai	Grammes NaOH liés à 100 gr de cellulose sèche	Rapport moléculaire soude : cellulose	Temps de mercerisation
1	23,7	0,96	5 minutes
2	24,1	0,98	24 heures

Traitées dans les mêmes conditions, les celluloses, suivant leurs origines, lient des quantités différentes d'hydroxyde de sodium. Plus une cellulose a fait l'objet de traitements préalables, plus elle lie de NaOH, ce qui s'explique quand on songe que dans la cellulose modifiée le nombre d'oxhydyles libres est plus grand que dans la cellulose native ; de plus, les (OH)

sont plus facilement accessibles, ce qui permet une réaction plus rapide et plus complète.

MM. Lottermoser et Radestock (114) trouvent que plus une cellulose est moulue grossièrement, moins elle lie d'hydroxyde de sodium.

G. — INFLUENCE DE L'ÉTAT PHYSIQUE DE LA CELLULOSE
SUR SA LIAISON AVEC LA SOUDE

Sur une feuille de pâte de bois, conditionnée, durant soixante-seize heures, à environ 35°, nous avons prélevé quatre échantillons de chacun 5 gr à peu près.

1. a servi à la détermination de l'humidité : 6,27 %.
2. a été découpé en petits carrés de 1,5 cm de côté puis trempé pendant une heure, à 21°, dans une lessive de soude à 20 % de teneur en NaOH.
3. a été traité comme 2 après râpage.
4. a été, après râpage, broyé à 21°, dans un mortier avec une faible quantité de lessive sodique à 20 % ; après broyage, le complément de lessive fut ajouté et l'opération poursuivie comme pour les autres échantillons.

Essai	Etat physique de la cellulose	Grammes NaOH liés à 100 gr de cellulose traitée
2	En petits carrés Râpée Broyée	24,2
3		25,3
4		26,8

Plus la cellulose a été divisée mécaniquement, plus elle lie de soude, ce qui se conçoit par la mise à jour des (OH).

MM. Lottermoser et Radestock (115) ont observé que plus une cellulose a été traitée chimiquement ou mécaniquement, plus elle lie d'hydroxyde de sodium.

H. — MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA CELLULOSE DANS L'ALCALI DE CELLULOSE

a) Généralités

Par vieillissement, l'alcali de cellulose baisse sa teneur en alpha-cellulose, par formation de cellulose soluble dans la lessive de soude. Nous pensons, comme M. Heuser (116), que la cellulose soluble dans l'alcali est de la cellulose dépolymérisée, comme c'est le cas pour les hemicelluloses.

Dans un alcali de cellulose, la diminution de l'alpha-cellulose se transformant en bêta et gamma-celluloses, solubles dans la lessive, indique une action de la soude provoquant une dépolymérisation générale de la cellulose; les produits dégradés jusqu'en bêta et gamma-celluloses sont solubles. Une forte baisse de l'alpha-cellulose indique donc un démembrement avancé de la cellulose, qui se fera ressentir par l'abaissement de la viscosité des solutions qui en dérivent.

Nous avons recherché, par la suite, l'action de certains facteurs sur la solubilisation de la cellulose.

b) *Influence de la concentration des lessives de trempage sur la solubilisation de la cellulose*

Onze grands verres reçoivent chacun un échantillon de cellulose d'environ 5 gr pesés exactement. La pâte de bois utilisée accuse une humidité de 6,34 %.

Chaque échantillon est traité par une lessive de concentration variable, pendant 1 h. 20 à une température de 21°. Aussitôt, le liquide de trempage et la masse fibreuse sont jetés sur un filtre. L'alcali de cellulose est lavé, en premier lieu, à l'eau à la température ordinaire, ensuite, il est imprégné d'acide acétique puis rincé d'une façon parfaite avec de l'eau chaude à 60° environ.

Les échantillons lavés sont séchés à 105-110° jusqu'à poids

constant. La perte totale et la perte pour 100 gr de cellulose initiale, sèche, sont recherchées.

Essai	Teneur % en NaOH des lessives	Poids de la cellulose humide	Poids de la cellulose sèche non traitée	Poids de la cellulose sèche et traitée	Poids de la cellulose solubilisée	Perte %
1	6	4,973	4,658	4,243	0,415	8,9
2	9	5,117	4,792	4,159	0,633	13,2
3	12	4,873	4,564	3,879	0,685	15,0
4	15	4,994	4,677	3,999	0,678	14,5
5	18	4,907	4,596	3,957	0,639	13,9
6	21	5,046	4,726	4,140	0,586	12,4
7	24	5,123	4,799	4,231	0,568	11,9
8	27	5,092	4,769	4,283	0,486	10,2
9	30	5,227	4,895	4,440	0,455	9,3
10	33	5,133	4,807	4,402	0,405	8,4
11	36	4,972	4,657	4,274	0,383	8,2

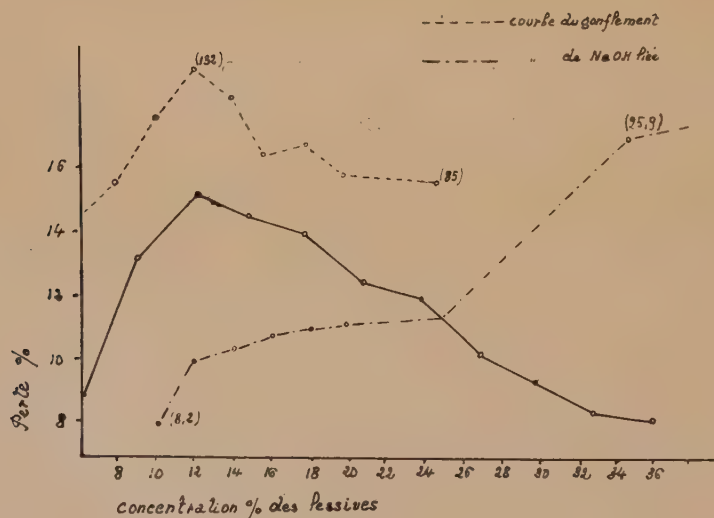


Fig. 10

Comme le montre le graphique, la solubilisation de la cellulose dans la lessive de soude n'est pas en rapport direct avec la concentration de celle-ci.

Dans une première phase, la solubilisation de la cellulose, c'est-à-dire la formation d'hémicelluloses, croît avec la concentration jusqu'à 12 % de NaOH ; ensuite, elle diminue, d'abord assez rapidement jusqu'à 27 % de NaOH, puis plus lentement sans s'arrêter, tout au moins jusqu'à 36 %.

Cette solubilisation de la cellulose semble être en dépendance directe avec le gonflement, comme le montre la courbe de gonflement que nous avons fait figurer sur le graphique par une ligne en pointillé. Le maximum de gonflement correspond au maximum de solubilisation et à une concentration de lessive de 12 % de NaOH.

MM. Lottermoser et Radestock (117) recherchent la formation d'hémicelluloses dans différentes celluloses, en employant des lessives de concentration croissante. Nous ne rappellerons que les résultats se rapportant à une pâte de bois servant à la fabrication de la soie artificielle, résultats obtenus par trempage d'une heure, dans des lessives à différentes teneurs en hydroxyde de sodium, calculés sur une cellulose rigoureusement sèche et en tenant compte des cendres.

Concentration des lessives en molécules NaOH	Hémicelluloses formées %
0,5	2,4
1,25	4,7
2,50	8,6
3,20	9,1
3,75	9,0
5,00	8,2
6,00	7,3
8,00	6,1
10,00	5,0
12,00	4,3
15,00	4,0

Dans ces essais, le maximum de solubilisation de la cellulose correspond à une lessive de concentration de 3,2 mol., soit environ 12,5 % de NaOH. De même, ces auteurs observèrent que le maximum de solubilisation correspond au maximum de gonflement.

Cette concordance dans les résultats est un critérium de justesse d'observation.

*c) Influence de la température de trempage
sur la solubilisation de la cellulose*

Nous avons opéré, comme précédemment, sur une pâte de bois de 6,28 % d'humidité; la concentration de la lessive de trempage : 20 % de NaOH n'est pas changée, seules les températures sont modifiées. La durée de trempage est de 1 h. 30.

Essai	Tempé- rature de trempage	Poids de la cellulose :				Perte %
		Humide	Sèche et non traitée	Sèche et traitée	Solu- bilisée	
1	15°	5,143	4,820	4,247	0,573	11,9
2	20°	4,997	4,664	3,994	0,670	14,4
3	25°	5,172	4,847	4,110	0,737	15,2
4	30°	4,893	4,585	3,824	0,761	16,4
5	35°	5,013	4,698	3,885	0,813	17,3

Une élévation de la température de trempage provoque une augmentation de la solubilisation de la cellulose, ce qui indique une dépolymérisation plus poussée.

La solubilisation de la cellulose ne dépend plus ici du gonflement, car une élévation de la température de trempage provoque une baisse du gonflement et une augmentation de cellulose soluble.

MM. Lottermoser et Radestock (118), mercerisant une cellulose dans une lessive d'une concentration de 3,2 mol. NaOH,

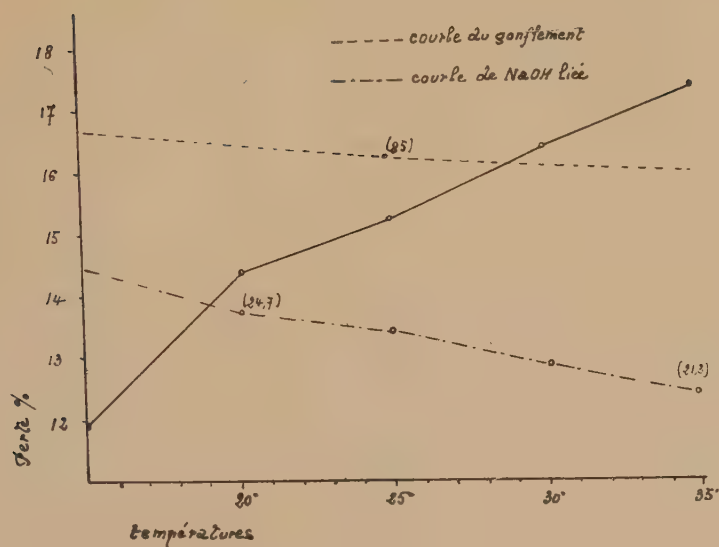


Fig. 11

observèrent de même qu'une augmentation de la quantité d'hémicelluloses se produit par élévation de la température.

Voici leurs résultats :

Température de mercerisation	Hémicelluloses %
20°	9,1
30°	10,7
45°	12,5
60°	14,3
80°	16,1
100°	18,0

d) *Influence de la durée de trempage
sur la solubilisation de la cellulose*

Même méthode de préparation que précédemment :

Humidité de la cellulose : 6,33 %.

Concentration des lessives : 20 % en NaOH.

Température de trempage : 20°.

Durée de trempage : variable.

Essai	Durée de trempage	Poids de cellulose				Perte %
		Humide	Sèche et non traitée	Sèche et traitée	Solu- bilisée	
1	30 minutes	4,976	4,661	4,036	0,625	13,4
2	1 heure	5,214	4,884	4,220	0,664	13,6
3	2 heures	5,176	4,848	4,178	0,670	13,8
4	6 —	5,003	4,686	4,011	0,675	14,4
5	12 —	4,877	4,568	3,883	0,685	15,0
6	18 —	5,102	4,779	4,067	0,712	14,9
7	24 —	4,992	4,676	3,970	0,706	15,1
8	30 —	5,211	4,880	4,182	0,698	14,3
9	36 —	5,176	4,848	4,179	0,669	13,8
10	42 —	5,118	4,794	4,137	0,657	13,7
11	54 —	4,908	4,597	3,972	0,625	13,6
12	67 —	4,974	4,659	4,030	0,629	13,5

La solubilisation de la cellulose ne croît pas régulièrement avec la durée de trempage. Dans une première phase, la solubilisation augmente rapidement avec la durée de trempage jusqu'à douze heures, elle semble se maintenir sensiblement stationnaire jusqu'à vingt-quatre heures pour descendre ensuite rapidement jusqu'à trente-six heures et lentement par la suite.

Une analogie très frappante existe entre le gonflement et la solubilisation de la cellulose; cette analogie est rendue très visible par observation de la courbe de gonflement que nous avons figurée en pointillé.

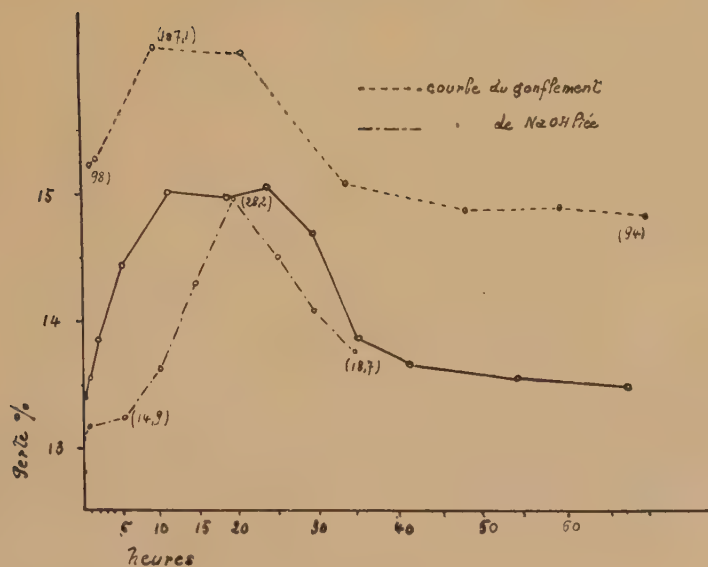


Fig. 12

MM. Lottermoser et Radestock (119) recherchent la formation d'hémicelluloses dans des celluloses, en dépendance de la durée de trempage, dans une lessive de 3,2 mol. NaOH de concentration. Pour une pâte de bois servant à la fabrication des textiles artificiels, ils trouvèrent les résultats suivants :

Durée de trempage	% Hémicelluloses passées en solution
1 heure	9,1
8 heures	9,8
12 —	10,3
16 —	10,3
20 —	10,4
24 —	10,0
28 —	9,8
36 —	9,1
48 —	9,0
72 —	9,1

Ils constatèrent, de même que nous, que la solubilisation est en étroite dépendance du gonflement et que leurs courbes respectives, étudiées en fonction de la durée de trempage, suivent sensiblement les mêmes directions.

e) *Influence de la durée de conditionnement sur la solubilisation de la cellulose*

Des feuilles de cellulose, provenant d'un même stock, sont chauffées à 35°, pendant des temps différents. Sur chaque cellulose conditionnée différemment, sont prélevés deux échantillons d'environ 5 gr. L'un sert à la détermination de l'humidité, l'autre est trempé à 20° dans une lessive de 20 % de NaOH, pendant une heure.

Essai	Durée de conditionnement	Humidité %	Poids de cellulose				Perte %
			Humide	Sèche et non traitée	Sèche et traitée	Solubilisée	
1	24 h.	6,24	5,218	4,892	4,189	0,703	14,38
2	48 h.	6,00	5,221	4,907	4,195	0,712	14,52
3	72 h.	5,23	4,976	4,717	4,030	0,687	14,56
4	96 h.	4,96	5,103	4,850	4,141	0,709	14,63
5	120 h.	4,53	5,090	4,860	4,146	0,714	14,70
6	144 h.	4,39	4,997	4,778	4,071	0,707	14,79

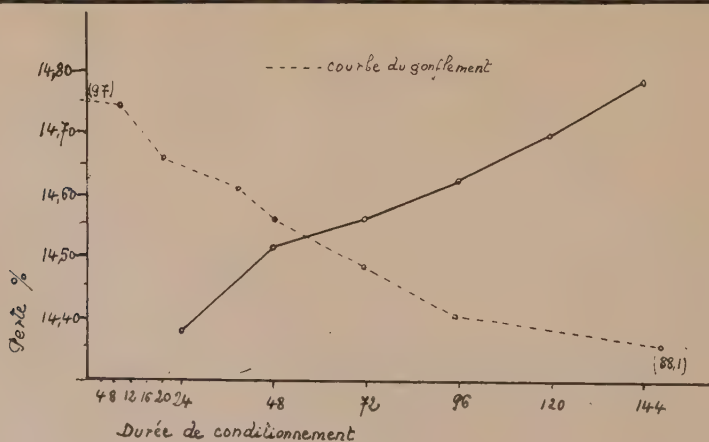


Fig. 13

Donc, par un traitement thermique prolongé, la cellulose subit une modification dans sa structure, qui se traduit par un abaissement de l'alpha-cellulose lors d'un trempage ordinaire.

f) Influence de la température de conditionnement sur la solubilisation de la cellulose

Des feuilles de cellulose, provenant d'un même stock, sont chauffées durant soixante-dix heures environ, à des températures différentes. Sur chaque cellulose conditionnée différemment sont prélevés deux échantillons d'environ 5 gr, l'un pour servir à déterminer l'humidité existant encore, l'autre pour être traité comme précédemment :

Concentration de la lessive : 20 % de teneur en NaOH.

Température de trempage : 20°.

Durée de trempage : une heure.

Essai	Température de conditionnement	Humidité %	Poids de cellulose				Perte %
			Humide	Sèche et non traitée	Sèche et traitée	Solubilisée	
1	20°	6,84	5,284	4,922	4,206	0,716	14,54
2	25°	6,23	5,201	4,877	4,164	0,713	14,63
3	30°	5,72	5,126	4,833	4,121	0,712	14,74
4	35°	5,43	5,008	4,736	4,031	0,705	14,89
5	50°	4,93	5,013	4,766	4,041	0,725	15,21

Par élévation de la température de conditionnement, la cellulose subit une dislocation moléculaire sensible puisque la baisse de l'alpha-cellulose s'accroît avec un traitement thermique plus énergique.

M. R. Guyot (120), en chauffant de la soie visqueuse à 105°,

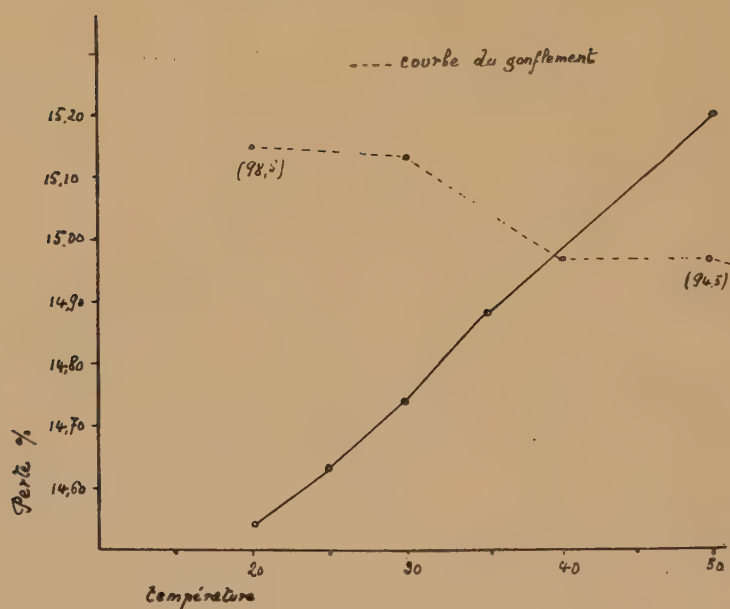


Fig. 14

pendant quatre-vingt-seize heures, a de même observé, lors de la mercerisation, un abaissement de l' α -cellulose.

Essai	% α -cellulose avant traitement	% α -cellulose après traitement
1	73,4	71,5
2	73,3	71,7
3	73,3	71,7

*g) Influence de l'humidité de la cellulose
sur la solubilisation de celle-ci*

D'une cellulose conditionnée pendant cent deux heures à 35°, deux échantillons d'environ 5 gr chaque sont prélevés,

l'un pour la recherche de l'humidité, l'autre est immédiatement mis au trempage.

Le reste de la feuille est mis à l'air, elle reprend de l'humidité. Au bout d'un certain temps deux nouveaux échantillons sont prélevés l'un pour l'analyse de l'humidité, l'autre pour être traité.

La prise d'échantillons est continuée périodiquement sur la pâte de bois qui est placée dans des atmosphères d'état hygrométrique différent. En agissant ainsi, tous les échantillons ont subi la même action de désagrégation thermique lors du conditionnement.

Essai	Humidité %	Poids de la cellulose				Perte %
		Humide	Sèche et non traitée	Sèche et traitée	Solubilisée	
1	4,92	4,927	4,685	3,995	0,690	14,72
2	5,72	5,111	4,819	4,116	0,703	14,58
3	6,93	5,329	4,960	4,236	0,724	14,60
4	7,94	5,317	4,895	4,188	0,707	14,44
5	11,56	5,445	4,816	4,124	0,692	14,36

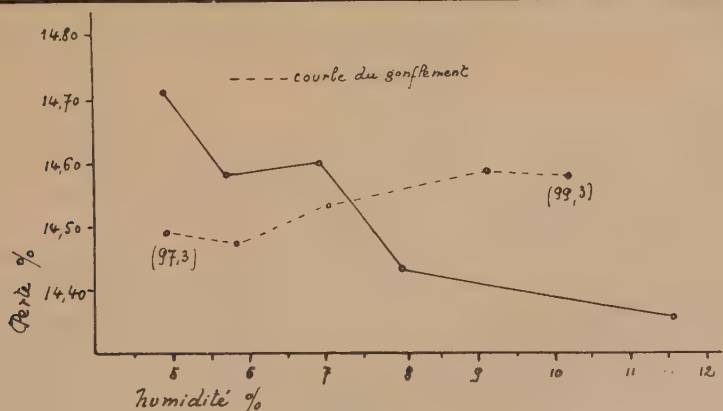


Fig. 15

Une humidité croissante de la cellulose au trempage provoque une faible diminution de la quantité de cellulose soluble, ce qui dénote un affaiblissement du pouvoir dépolymérisateur de l'hydroxyde de sodium.

*h) Influence de l'état physique de la cellulose
sur la solubilisation de celle-ci*

Dans les essais précédents, la pâte de bois était simplement découpée en petits carrés de 1 cm de côté. Pour rechercher l'influence de l'état physique de la cellulose sur la formation de cellulose soluble, nous avons opéré ainsi :

Sur une feuille de pâte de bois conditionnée durant quatre-vingt-seize heures à 30° nous avons prélevé quatre échantillons d'environ 5 gr.

1. a servi à la détermination de l'humidité : 6,17 %.
2. découpé en carrés de 1,5 cm de côté, fut trempé pendant 1 h. 30 à 22° dans de la lessive de soude à 20 % de NaOH.
3. râpé, a été traité dans les mêmes conditions que 2.
4. a été, après râpage, broyé à 20° dans un mortier avec une faible quantité de lessive à 20 % de NaOH. Après deux minutes de broyage le complément de lessive fut ajouté.

Essai	Etat physique de la cellulose	Poids de la cellulose				Perte %
		Humide	Sèche et non traitée	Sèche et traitée	Solubilisée	
2	En carrés	5,136	4,820	4,116	0,704	14,60
3	Râpée	4,974	4,667	3,958	0,709	15,19
4	Broyée	4,991	4,683	3,782	0,901	19,23

Un traitement mécanique énergique, en provoquant la destruction des agrégats de cellulose, augmente la surface d'ac-

tion, et le travail de dépolymérisation de la soude est facilité, ce qui entraîne une forte baisse de l'alpha-cellulose.

MM. Lottermoser et Radestock (121) observent de même que plus une cellulose a été traitée chimiquement ou mécaniquement, plus elle donne d'hémicelluloses.

i) *Influence de l'origine de la cellulose
sur la solubilisation de celle-ci*

MM. Rassow et Wadewitz (122) firent l'essai suivant : deux échantillons de coton purifié, de 2 gr environ, furent pesés exactement; l'un servit à la détermination de l'humidité (6,38 %), l'autre, trempé pendant trente heures dans 20 cm³ de lessive de soude à 18 %, puis pressé à trois fois le poids de la matière initiale fut mis, après déchiquetage, dans un verre taré. Il fut conservé pendant soixante-douze heures à 20° puis lavé, rincé à l'eau chaude et séché. Il accuse une perte de poids de 0,42 %.

De la soie viscosa de 8,92 % d'humidité et de la cellulose de bois de 5,99 % d'humidité, traitées dans les mêmes conditions, accusent respectivement des pertes de 24 % et 14,37 %.

Dans ces essais, les différentes celluloses sont présentées avec des méthodes de conservation, des humidités et des états physiques différents, mais ces facteurs ne peuvent expliquer les écarts importants constatés qui doivent être attribués aux origines différentes des celluloses. La perte est d'autant plus sensible que la cellulose a été traitée plus activement d'une façon chimique ou physique provoquant la division des agrégats cellulosiques, ce qui augmente la surface de réaction (123).

MM. Lottermoser et Radestock (124) observèrent de même une formation d'hémicelluloses beaucoup plus importante dans les celluloses fortement modifiées.

j) *Influence de la durée de maturation de l'alcali de cellulose
sur la solubilisation de la cellulose*

De la cellulose de bois, râpée, est conditionnée durant deux jours à 30°; au bout de ce temps elle accuse une humidité de 6,34 %, et elle est trempée pendant 30 minutes à 20° dans une

lessive ayant une teneur de 20 % en hydroxyde de sodium, puis pressée à exactement trois fois son poids initial. Périodiquement, nous avons recherché l'importance de la solubilisation de la cellulose sur cet alcali de cellulose conservé dans un local à une température de 24 à 25°. Voici nos résultats :

Essai	Durée de maturation	Poids d'alcali de cellulose prélevé	Poids de la cellulose correspondant				Perte %
			Humide	Sèche et non traitée	Sèche et traitée	Solubilisée	
1	0 h.	14,973	5,329	4,991	4,266	0,725	14,52
2	24 h.	15,204	5,411	5,068	4,139	0,929	18,33
3	48 h.	15,129	5,384	5,043	4,009	1,034	20,51
4	72 h.	14,913	5,307	4,971	3,901	1,070	21,52
5	96 h.	14,874	5,294	4,958	3,844	1,114	22,47
6	120 h.	15,023	5,347	5,008	3,852	1,156	23,09

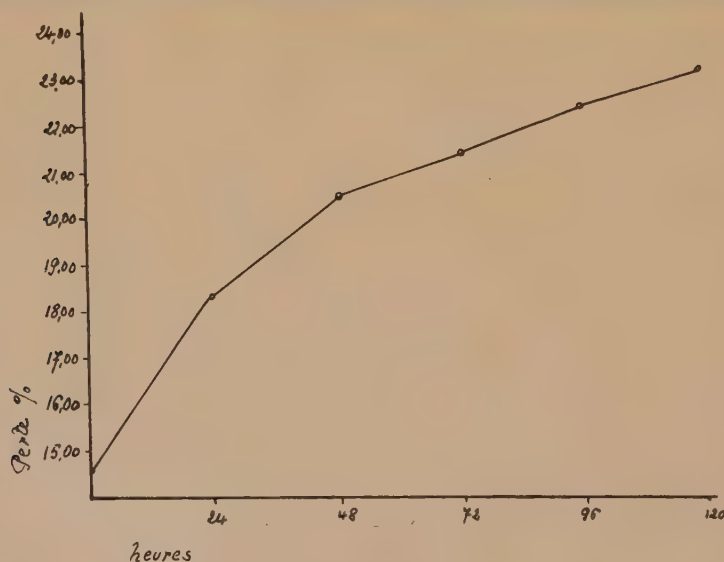


Fig. 16

Par vieillissement, l'alcali de cellulose augmente sa proportion de cellulose soluble; l'action est surtout active dans le premier âge.

D'après MM. Heuser et Schuster (125), la maturation de l'alcali de cellulose serait essentiellement une dégradation purement physique de la cellulose avec formation de bêta et gamma-celluloses et la cellulose soluble dans l'alcali serait de la cellulose dépolymérisée (126), comme c'est le cas pour les hémicelluloses.

L'action de l'oxygène de l'air peut également se faire sentir sur la maturation de l'alcali de cellulose et sur la solubilisation de la cellulose; celle-ci, en milieu alcalin, s'oxyde facilement, donnant de l'oxycellulose soluble dans les lessives caustiques en formant de l'oxycellulosate alcalin (127).

Certainement, dans les usines où l'alcali de cellulose est conservé à l'abri de l'air, l'oxydation de la cellulose n'est pas très forte, elle est en dépendance de l'oxygène présent, mais elle peut être, il est vrai, accélérée par des impuretés métalliques provenant des récipients de conservation, jouant le rôle de catalyseur.

MM. Rassow et Wadewitz (128) observèrent sur le coton que le vieillissement établit la cellulose en produit soluble dans une proportion croissante.

M. Waentig (129), examinant l'alcali de cellulose provenant d'une pâte contenant 82,5 % d'alpha-cellulose et 4,3 % de bêta-cellulose, trouva après maturation de 30 jours : 57,2 % d'alpha-cellulose et 23,9 % de bêta-cellulose, il s'est donc formé environ 5,7 % de gamma-cellulose. Cette dégradation semble s'arrêter car les mêmes résultats furent retrouvés après 75 jours.

M. John Eggert (130) trouve dans un alcali de cellulose mûri 72 heures, 24,5 % d'alpha-cellulose et 19 % après une conservation de plus de deux années en vase clos.

k) *Influence de la température de maturation de l'alcali de cellulose sur la solubilisation de la cellulose*

De la cellulose de bois râpée est conditionnée durant quatre jours à 30°.

Essai	Température de maturation	Pertes % sur le poids de la cellulose initiale sèche après heures :			
		0	24	48	72
1	20°	14,62	18,46	20,72	21,60
2	25°	14,59	18,69	21,03	22,03
3	30°	14,63	18,82	21,59	22,73
4	40°	14,58	18,92	22,13	23,57
5	50°	14,60	19,29	22,68	25,09

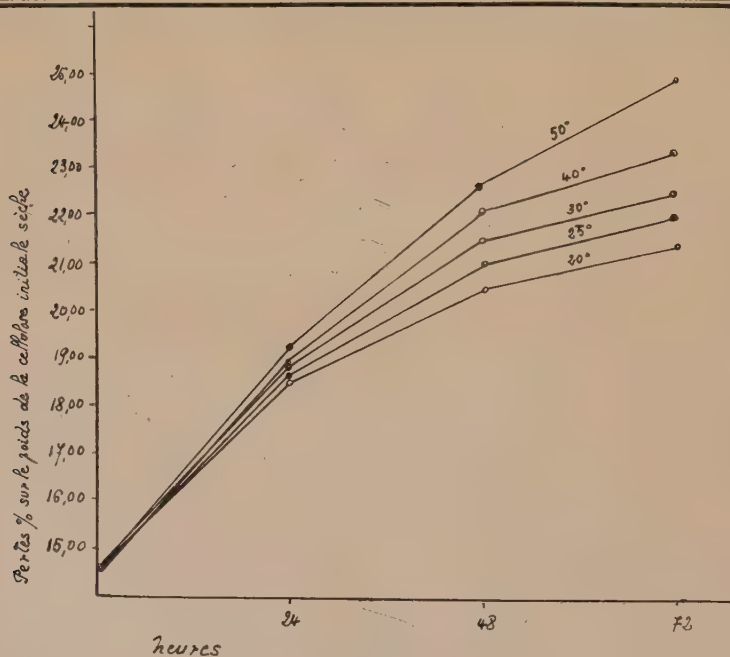


Fig. 17

Trempage : 27 minutes dans une lessive de 20 % de teneur en hydroxyde de sodium.

Humidité : 5,94 %.

L'élévation de la température de maturation provoque donc une solubilisation accrue de la cellulose, il s'ensuit que la maturation est de plus en plus rapide quand elle est effectuée à des températures de plus en plus hautes.

A basse température, la maturation de l'alcali de cellulose est lenté. D'après Margosches (131), on peut conserver, à des températures inférieures à 15°, de l'alcali de cellulose qui ne se modifie alors que très lentement et même après 10 jours les changements ne seraient que peu appréciables.

MM. Rassow et Wadewitz (132), de leur côté, trouvèrent que l'abaissement de température ralentissait certainement les modifications mais ne les arrêtaient pas, même au-dessous de 15°.

1) Influence de la quantité de soude dans l'alcali de cellulose sur la solubilisation de la cellulose

De la cellulose de bois, râpée, conditionnée quatre-vingt-sept heures à 30° et accusant 5,8 % d'humidité, sert à préparer des alcalis de cellulose.

Les échantillons de cellulose sont trempés pendant 45 minutes à 22°, l'un dans une lessive à 20 % de teneur en hydroxyde de sodium, l'autre dans une lessive à 25 %. Le pressage est effectué afin d'obtenir dans chaque cas trois fois le poids de la cellulose initiale sèche. Nous avons vu dans ce chapitre IV, partie B, lors de l'étude de l'influence de la concentration des lessives de trempage sur la quantité de soude retenue par la pâte, qu'en opérant comme ci-dessus nous laissons des poids différents de NaOH, environ respectivement 14,9 et 16,6 gr sur 100 gr d'alcali de cellulose. La maturation a lieu à 21-22°.

Durée de maturation des alcalis de cellulose	Teneur % des lessives sodiques de trempage	Poids d'alcali de cellulose prélevé pour l'analyse	Poids de cellulose correspondant au poids d'alcali de cellulose prélevé :			Perte %
			Initiale	Retrouvée	Solubilisée	
0 heure	20	14,835	4,945	4,258	0,687	13,90
	25	14,033	4,678	4,046	0,632	13,50
24 heures	20	13,927	4,642	3,802	0,840	18,09
	25	15,072	5,024	4,063	0,961	19,12
48 —	20	17,022	5,674	4,562	1,112	19,60
	25	14,157	4,719	3,741	0,978	20,73
72 —	20	15,168	5,056	4,016	1,040	20,57
	25	13,093	4,364	3,420	0,944	21,63
96 —	20	17,083	5,694	4,476	1,218	21,39
	25	16,193	5,398	4,164	1,234	22,87
120 —	20	15,413	5,138	4,007	1,131	22,02
	25	14,912	4,971	3,759	1,212	24,37

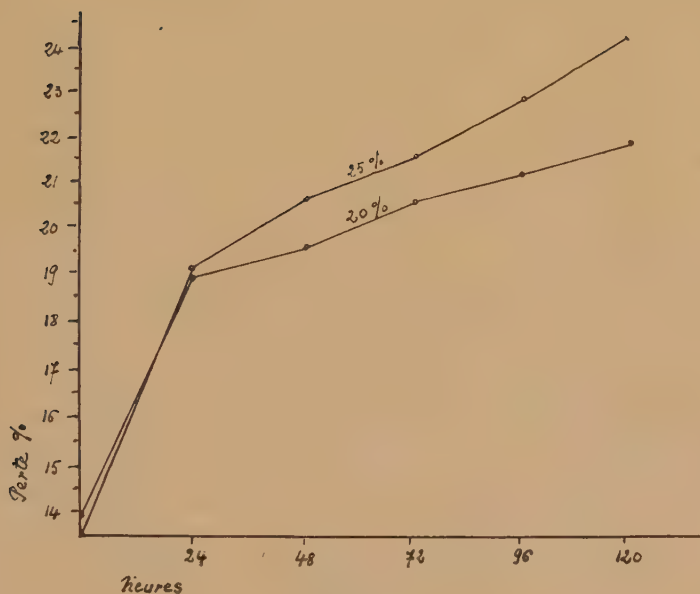


Fig. 18

Le tableau et le graphique nous enseignent qu'une augmentation de la soude libre dans un alcali de cellulose provoque, au cours de la maturation de celui-ci une solubilisation accrue de sa cellulose.

Nous avons vu dans ce chapitre IV, partie H, division d), lors de l'étude de l'influence de la durée de trempage sur la formation de cellulose soluble, qu'une pâte de bois laissée sous une lessive de 20 % de teneur en hydroxyde de sodium, à 20°, perd après soixante-quatre heures la même quantité de cellulose qu'après un trempage de 30 minutes, ce qui indique que la cellulose ne s'est que très peu dépolymérisée. Ceci nous apprend qu'une cellulose alcalinisée, pour subir l'effet de la maturation, doit être libérée de l'excès de lessive.

Il est probable qu'une des raisons de l'accroissement de la solubilisation de la cellulose dans un produit exprimé est

l'action facilitée de l'oxygène de l'air dont le contact avec la cellulose alcalinisée est fort possible par suite de l'état floconneux du produit.

m) Influence de l'oxygène de l'air sur la solubilisation de la cellulose dans l'alcali de cellulose

Il est probable que l'oxygène de l'air joue un rôle dans la maturation des alcalis de cellulose. Comme nous l'avons déjà dit, la cellulose alcalinisée est facilement oxydée, donnant des oxycellulosates solubles dans la lessive de trempage. Industriellement, les alcalis de cellulose se trouvent généralement enfermés dans des récipients avec une certaine quantité d'air qui peut céder son oxygène. Des impuretés métalliques pouvant provenir de la cellulose, de la soude de trempage, de l'appareillage, peuvent jouer le rôle de catalyseurs et faciliter l'oxydation de la cellulose. Une oxydation profonde est d'ailleurs capable de provoquer la combustion complète de la molécule de cellulose, suivant une équation qui est peut-être (133)



mais dans une maturation ordinaire de quelques jours, cette combustion doit être minime.

Suivant MM. W. Weltzien et G. Zum Tobel (134), la cellulose imprégnée d'alcali absorbe de l'oxygène avec élévation de température; l'absorption croît avec la concentration en NaOH des lessives de trempage, jusqu'à 37 %. Les quantités d'oxygène absorbé seraient en proportion directe avec la quantité de soude présente. La consommation d'alcali serait de une molécule de NaOH pour un atome d'oxygène.

Le manque d'oxygène, s'il ralentit l'action de la soude sur la cellulose, ne l'arrête pas. M. W. Weltzien (135), ayant conservé de l'alcali de cellulose dans une atmosphère d'azote pur, à 60°, remarqua qu'il y avait de plus en plus de cellulose soluble.

MM. Kita et Sakurada (136) observèrent qu'un alcali de cellulose mûrit moins vite dans l'hydrogène que dans l'air.

Mais à côté de l'action de l'oxygène, la cellulose est certainement hydrolysée par l'action de l'alcali, ce qui provoque la formation de produits de dédoublement à molécules plus petites donc plus solubles dans les lessives alcalines.

MM. Heuser et Schuster (137) croient que la maturation de l'alcali de cellulose est essentiellement une dégradation purement physique de la cellulose.

CHAPITRE V

Comportement viscosimétrique des viscoses1. — INFLUENCE DE L'ORIGINE DE LA CELLULOSE
SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES

MM. Rassow et Wadewitz (138), préparèrent des viscoses avec diverses celluloses, ils observèrent que les viscosités initiales étaient fort différentes, comme le montre le tableau suivant :

Nature de la cellulose	Viscosités initiales
Cellulose ordinaire	125
Cellulose ordinaire blanchie 3 heures à l'hypochlorite	87
Cellulose ordinaire blanchie 6 heures à l'hypochlorite	60
Soie de viscose.....	6
Soie de Pauly.....	4,6

Ceci montre que plus une cellulose a été traitée mécaniquement et chimiquement plus elle donne une viscosité initiale faible.

MM. Lottermoser et Radestock (139) firent les mêmes constatations.

Nous avons déjà vu, au cours de notre étude que le gonflement, les quantités de soude liée et de cellulose solubilisée croissent avec des celluloses de plus en plus modifiées. Donc, plus une cellulose sera modifiée plus elle gonflera, liera de soude et donnera de cellulose solubilisée et enfin engendrera une viscosité à viscosité initiale faible.

2. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES LESSIVES DE TREMPAGE SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES

De la cellulose râpée et de 6,3 % d'humidité sert à préparer 6 échantillons de chacun 106,7 grammes ; ceux-ci sont mis dans de grands verres avec 600 grammes de lessive de concentrations différentes : l'échantillon

- 1 reçoit une lessive de 17% de teneur en NaOH
- 2 reçoit une lessive de 18 % de teneur en NaOH
- 3 reçoit une lessive de 19 % de teneur en NaOH
- 4 reçoit une lessive de 20 % de teneur en NaOH
- 5 reçoit une lessive de 21 % de teneur en NaOH
- 6 reçoit une lessive de 22 % de teneur en NaOH

Le trempage dure 30 minutes à la température de 20°. A ce moment, par addition d'eau, calculée sur chaque solution primitive, celles-ci sont toutes ramenées à 17 % de teneur en hydroxyde de sodium. Après 15 minutes, la cellulose alcalinisée est pressée pour obtenir dans chaque cas, 300 grammes d'alcali de cellulose. Ces alcalis de cellulose sont conservés durant 72 heures à 21-22° dans de mêmes grands flacons où ils seront sulfocarbonatés par action de 35 grammes de CS².

Pendant la sulfocarbonatation, comme d'ailleurs au cours de la dissolution, les flacons sont placés et bien maintenus dans un cadre en bois qui peut tourner autour de pivots fixés au milieu des côtés. L'ensemble est entraîné mécaniquement et d'un mouvement régulier ; les réactifs sont brassés d'une façon tout à fait comparable ; comme nous le verrons, ce facteur : agitation, joue un rôle assez grand.

La sulfocarbonatation dure 2 heures à 22°. L'appareil est arrêté et dans chaque flacon, nous ajoutons 780 gr de lessive contenant 30 gr de NaOH. L'agitation est reprise ; le mixage

Essai	Concentration des lessives de trem-page NaOH %	0 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	30 h.	35 h.	40 h.	45 h.	50 h.	62 h.	74 h.	86 h.	98 h.	110 h.	122 h.	134 h.	146 h.	158 h.	170 h.	182 h.
1	17	268	257	246	239	223	216	207	198	186	192	194	199	209	224	232	247	262	C.				
2	18	237	226	212	203	198	191	183	176	171	166	171	173	177	181	188	201	214	233	C.			
3	19	217	204	196	190	184	176	171	166	164	161	163	165	169	173	179	182	189	207	C.			
4	20	191	187	184	181	178	173	169	164	160	159	157	158	161	165	169	172	174	177	179	186	C.	
5	21	176	172	167	164	160	155	149	151	143	141	137	135	131	137	146	149	156	159	164	169	174	C.
6	22	169	163	159	156	153	153	151	148	147	144	141	137	133	138	140	147	152	150	151	162	165	C.

VISCOSITES APRES :

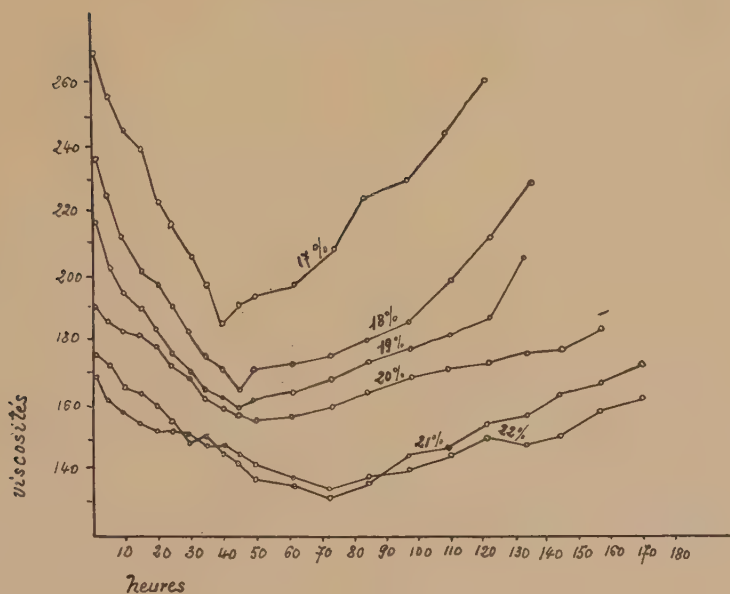


Fig. 19

II

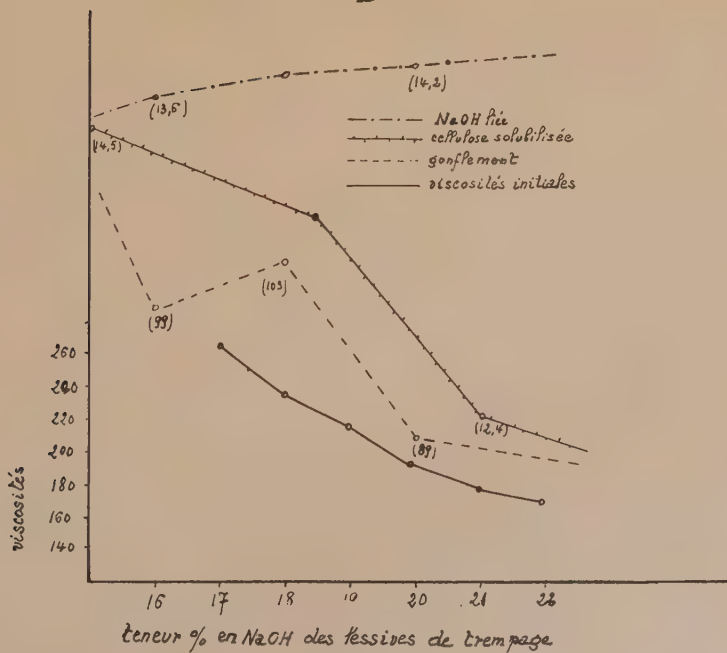


Fig. 20

dures 4 heures à 21-22°. Au bout de ce temps, les flacons sont mis au repos et conservés à la même température.

Les mesures viscosimétriques sont faites périodiquement avec un viscosimètre constitué par un tube de verre de 20 mm de diamètre intérieur ; sur le tube sont tracés deux traits distants de 10 cm. La partie supérieure, au-dessus du repaire, se termine par un évasement. Au-dessous du repaire inférieur, le tube a encore une longueur de 6 cm et se termine par un effilement ouvert, de telle façon que l'huile de ricin pure à 20° s'écoule entre les repaires en 46 secondes.

Dans ce tableau et dans les suivants C indique le moment où les viscosités ne peuvent plus être faites sans de grosses erreurs, par suite de la régénération de la cellulose, ce qui indique la coagulation proche.

Le graphique 1 d'ensemble et le tableau des viscosités nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Toutes les courbes varient sensiblement de la même façon : dans une première phase, baisse de la viscosité, dans une seconde phase, augmentation de la viscosité jusqu'à la coagulation.

2° Une élévation de la concentration de la lessive de trempage provoque une baisse de la viscosité initiale.

3° La baisse entre la viscosité initiale et la viscosité minimum est d'autant plus accentuée que la viscosité initiale était élevée autrement dit que la concentration de la lessive de trempage était faible.

4° La montée entre la viscosité minimum et la viscosité finale (juste avant coagulation) est d'autant plus accentuée que la baisse entre la viscosité initiale et la viscosité minimum est élevée, autrement dit que la viscosité initiale était forte ou mieux que la concentration de la lessive de trempage était faible.

5° La viscosité minimum est d'autant plus vite obtenue que la viscosité initiale était élevée, c'est-à-dire que la concentration de la lessive de trempage était faible.

6° La viscosité finale, ou mieux, la coagulation est d'autant plus vite obtenue, que la viscosité initiale était élevée et que

la viscosité minimum était basse, c'est-à-dire que la lessive de trempage était faible.

Le graphique II où sont réunies les courbes des viscosités initiales, du gonflement, de la solubilisation de la cellulose, de la liaison soude : cellulose, étudiées dans leurs rapports avec la concentration des lessives de trempage, nous montre que :

7° Les viscosités initiales varient dans le même sens que la cellulose solubilisée : une faible ou une forte viscosité correspond à une faible ou à une forte solubilisation de cellulose.

8° Les viscosités initiales varient dans le même sens que le gonflement : à une forte viscosité initiale correspond un fort gonflement.

9° Les viscosités initiales varient en sens contraire de la soude liée : à plus de soude liée correspond une plus faible viscosité.

MM. Rassow et Wadewitz (140) constatèrent de même que l'élévation de la concentration des lessives de trempage provoquait une baisse de la viscosité initiale.

Trois échantillons de 1 gramme chacun, sont mercerisés dans des lessives à 18, 21, 25 % de teneur en hydroxyde de sodium pendant 2 heures à 20°, puis pressés à 3 grammes et sulfocarbonatés à 20° par 0,6 cm³ de CS₂, enfin dissous, toujours à la même température, dans 100 cm³ de lessive à 4 % de teneur en NaOH. Les résultats sont les suivants :

Essai	Concentration de la lessive de trempage en NaOH %	Temps d'écoulement en secondes
1	18	191
2	21	188
3	25	174

Etant donné les différentes concentrations des lessives de trempage, les alcalis de cellulose renfermaient des quantités non égales d'hydroxyde de sodium, ce qui influence un peu la

viscosité. Pour éviter ces ennuis, ces mêmes auteurs mercerisèrent à des concentrations différentes, puis après 2 heures étendirent avec de l'eau pour que toutes les lessives contiennent 18 % de NaOH.

Au bout de 20 minutes, ils pressèrent l'alcali de cellulose et le transformèrent en viscose suivant leur méthode indiquée. Les résultats suivants furent obtenus :

Essai	Concentration de la lessive de trempage en NaOH %	Temps d'écoulement en secondes
1	18	195
2	25	159
3	30	129
4	35	111
5	40	103

Ces essais confirment les conclusions des précédents, ils sont en accord avec ceux de MM. Lottermoser et Radestock (141) qui préparèrent des viscoses avec différentes celluloses défibrées, trempées dans des lessives de concentration croissante. Leurs résultats sont consignés dans le tableau ci-contre.

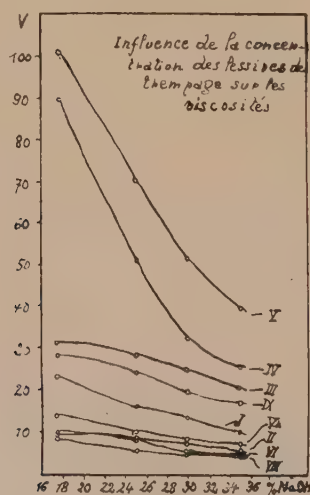


Fig. 21

Nature de la cellulose	Concentration des lessives de trempage			
	17,5 % NaOH	25 % NaOH	30 % NaOH	35 % NaOH
I. Cellulose suédoise blanchie	23,4	16,5	13,8	10,2
II. Cellulose au sulfite (Hösch) entièrement blanchie	9,8	8,2	7,4	6,3
III. Cellulose au sulfite (Hösch) à moitié blanchie	32,0	28,0	25,2	21,0
IV. Cellulose au sulfite (Hösch) non blanchie..	90,0	52,0	33,0	26,0
V. Cellulose au sulfite (Hösch) (non défibrée) non blanchie	102,0	71,0	52,0	39,4
VI. Cellulose au sulfite (Köln-Rottweil) blanchie	10,0	7,8	6,0	5,4
VII. Cellulose de paille (Dohna) blanchie.....	14,2	10,5	8,1	7,3
VIII. Cellulose à la soude (Königstein) blanchie.	8,2	6,0	5,2	4,6
IX. Cellulose à la soude (Königstein) non blanchie	28,0	24,4	19,6	17,1

Les courbes qui découlent des résultats montrent qu'une élévation de la concentration des lessives de trempage provoque une baisse de la viscosité initiale, baisse d'autant plus sensible que la viscosité initiale était élevée.

Ces auteurs essayèrent vainement de transformer en viscosés des celluloses mercerisées par des lessives de concentrations comprises entre 2 et 9 % de NaOH. Avec une lessive de 11 % NaOH la viscosé obtenue était mauvaise, car la cellulose n'était pas entièrement défibrée; à leur avis, la meilleure concentration varie entre 17 et 18 % NaOH.

3. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE TREMPAGE SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSÉS PRODUITES

De la cellulose râpée, à 6,1 % d'humidité, sert à la préparation de 6 échantillons de chacun 105,4 gr, ceux-ci sont trempés, pendant 30 minutes à des températures de 16°, 18°, 20°, 22°, 24°, 26° respectivement dans une lessive de 20 % NaOH, puis pressés pour obtenir dans chaque cas 300 grammes d'alcali de cellulose.

Les différents alcalis de cellulose sont conservés 64 heures à 22°-23°, puis sulfocarbonatés avec 35 gr. de CS² dans chaque essai. La sulfocarbonatation dure 2 heures à 22-23°; le mixage se fait à la même température, avec 780 grammes de lessive contenant 25 gr de NaOH, il dure 4 heures. La sulfocarbonatation et le mixage se font avec agitation mécanique, comme dans les essais précédents.

Les viscosés sont conservés à 22°-23° et les mesures viscosimétriques sont faites périodiquement; elles font l'objet du tableau ci-contre.

Le tableau des viscosités et le graphique I nous montrent que :

1° Toutes les courbes varient sensiblement de la même façon : baisse de la viscosité dans une première phase, augmentation jusqu'à la coagulation dans une seconde phase.

2° La viscosité initiale la plus forte est obtenue avec un trempage à 18°.

3° Des températures de trempage au-dessus ou au-dessous

Essai	Température de trempage	VISCOSITES APRES :																				
1	16°	280	271	264	259	251	247	241	243	244	247	251	254	258	263	272	279	C.	134 h.	146 h.	158 h.	170 h.
2	18°	298	286	280	276	263	247	251	253	254	256	262	266	271	279	294	C.					
3	20°	266	260	251	248	246	241	237	238	239	240	242	247	251	254	259	262	C.				
4	22°	253	248	243	237	233	229	228	225	224	226	227	231	232	237	238	243	249	257	C.		
5	24°	239	234	224	228	219	220	221	219	217	216	217	222	223	232	231	234	237	240	249	C.	
6	26°	223	220	217	215	217	219	214	213	213	209	211	207	214	216	223	219	225	229	232	233	C.

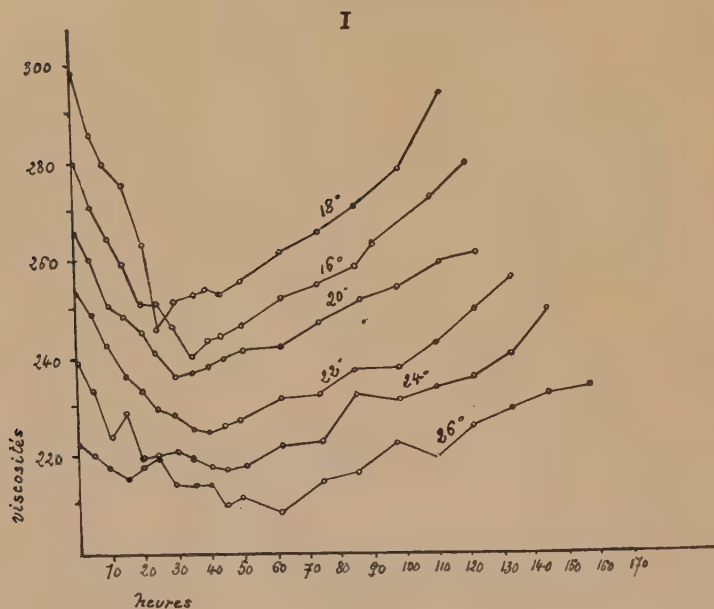


Fig. 22

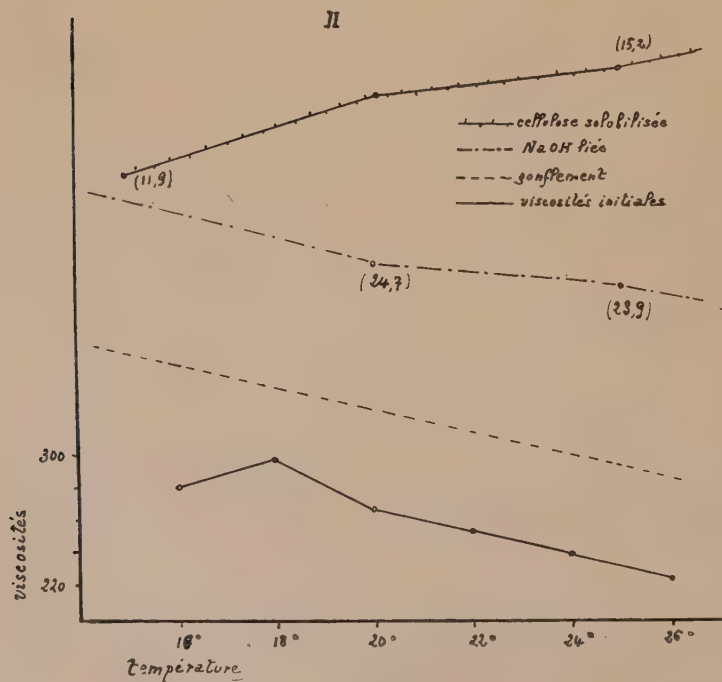


Fig. 23

de 18° provoquent une baisse de la viscosité initiale, la baisse est d'autant plus forte qu'on s'écarte plus de 18°.

4° La baisse entre la viscosité initiale et la viscosité minimum est d'autant plus accentuée que la viscosité initiale était élevée autrement dit que la température de trempage était moins écartée au-dessus ou au-dessous de 18°.

5° La montée entre la viscosité minimum et la viscosité finale (juste avant coagulation) est d'autant plus accentuée que la baisse entre la viscosité initiale et la viscosité minimum a été forte, autrement dit que la viscosité initiale était élevée ou mieux que la température de trempage était voisine au-dessus ou au-dessous de 18°.

6° La viscosité minimum est d'autant plus vite obtenue que la viscosité initiale était élevée, c'est-à-dire que le trempage avait été effectué à une température plus voisine de 18° au-dessus ou au-dessous.

7° La viscosité finale, ou mieux la coagulation, est d'autant plus vite obtenue que la viscosité initiale était élevée et que la viscosité minimum était basse, c'est-à-dire que le trempage avait été fait à température plus voisine de 18° au-dessus ou au-dessous.

Le graphique II nous montre que :

8° Contrairement à ce qui semblerait devoir se passer, à un faible gonflement correspond une faible viscosité quand le trempage a lieu à une température au-dessus de 18° : l'élévation de température provoque une baisse du gonflement et l'on constate quand même une baisse de la viscosité qui est due à d'autres facteurs influents. Avec des températures de trempage au-dessous de 18° le gonflement et la viscosité sont en accord car une baisse de la température provoque une augmentation du gonflement et la viscosité initiale diminue.

9° La viscosité initiale et la quantité de soude liée varient dans le même sens sous l'effet des températures de trempage supérieures à 18°. Une élévation de la température de trempage diminue la viscosité initiale et la quantité de soude liée. Avec des températures de trempage au-dessous de 18° les viscosités initiales et les quantités de soude liée varient dans un sens contraire : un abaissement de la température de trem-

page provoque une plus forte liaison de soude et une plus faible viscosité initiale.

10° La cellulose solubilisée et la viscosité initiale varient dans le sens contraire sous l'effet de la température de trempage. Une élévation de la température de trempage provoque une baisse de la viscosité initiale et une solubilisation plus grande de la cellulose, indiquant une dépolymérisation plus active.

MM. Rassow et Wadewitz (142) observèrent, sur la cellulose de coton, que la température de mercerisation joue un rôle fort actif sur la viscosité initiale :

Des échantillons de coton sont mercerisés par une action de 2 heures d'une lessive de soude à 18 % d'hydroxyde de sodium, à différentes températures, puis pressés et mis sous forme de viscoses. Ils obtinrent les résultats suivants :

Essai	Température de mercerisation	Viscosités en secondes
1	— 20°	70
2	— 10°	93
3	0°	129
4	+ 10°	173
5	+ 20°	195
6	+ 30°	176
7	+ 40°	147
8	+ 60°	122
9	+ 80°	97

4. — INFLUENCE DE LA DURÉE DE TREMPAGE SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES

De la cellulose râpée, conditionnée durant 82 heures à 30°, renfermant 6,32 % d'eau, sert à la préparation de viscoses de cellulose :

Le trempage a lieu à 21° dans une lessive d'une teneur de 20 % en hydroxyde de sodium pendant des temps variables.

Pressage à 3 fois le poids de la cellulose initiale sèche.

Maturation de l'alcali de cellulose : 122 heures à 20°-21°.

Sulfocarbonatation : 2 heures à 22°.

Mixage : 4 heures à 21°-22°.

Maturation de la viscosé : A 21°-23°.

Essai	Durée de trempage	0 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	30 h.	35 h.	40 h.	45 h.	50 h.	62 h.	74 h.	86 h.	98 h.	110 h.	122 h.	134 h.	146 h.	158 h.	170 h.	182 h.
1	1 h	197	189	183	173	169	158	151	152	154	157	157	163	168	173	181	184	197	C.				
2	5 h	177	173	169	160	154	151	143	141	143	143	148	150	156	158	163	170	172	188	C.			
3	15 h	151	149	141	137	134	129	127	126	124	116	119	120	123	127	131	137	139	140	142	C.		
4	20 h	130	128	126	125	121	117	116	114	110	107	108	113	114	113	115	117	121	123	125	126	131	135
5	25 h	145	142	141	139	137	135	128	125	118	119	121	124	129	133	135	137	138	141	143	C.		
6	35 h	163	159	151	150	144	139	137	133	129	131	132	133	138	143	147	148	154	158	165	C.		

VISCOSITES APRES :

I

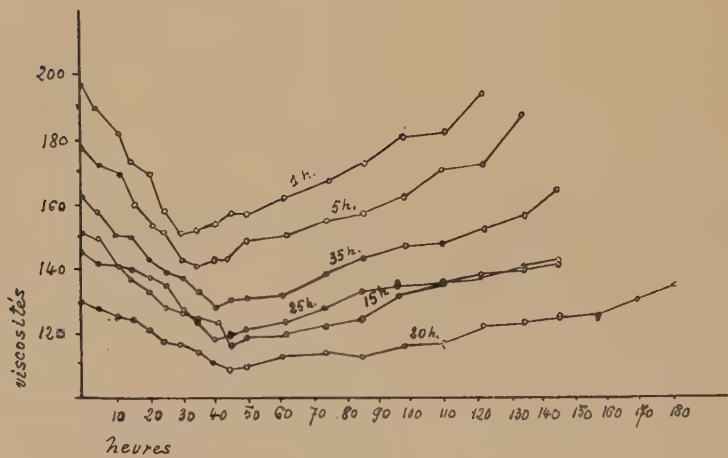


Fig. 24

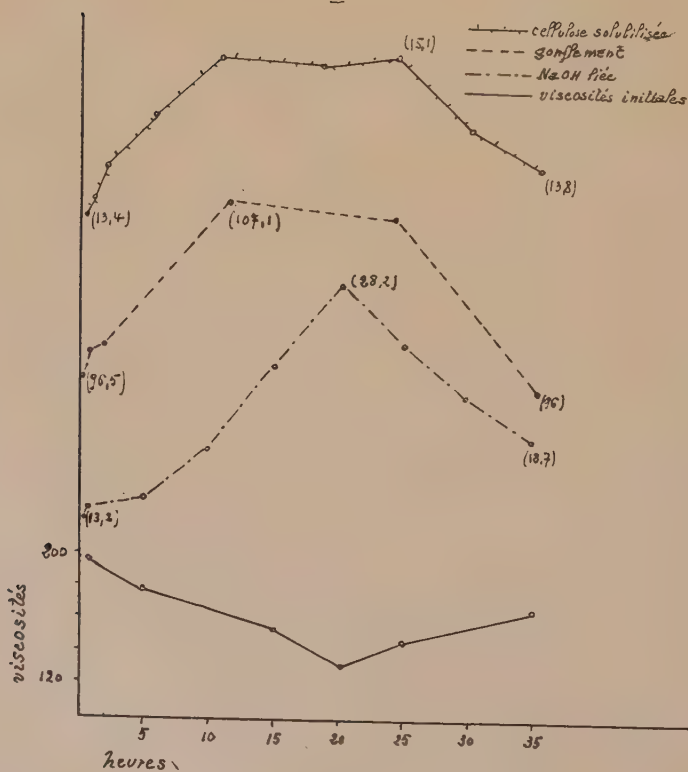


Fig. 25

De l'examen des graphiques ci-contre, il ressort que :

1° La viscosité initiale baisse avec la croissance de la durée de trempage, tout au moins jusqu'à 20 heures, elle s'élève ensuite.

2° Pour le comportement des courbes en général, la baisse entre la viscosité initiale et la viscosité minimum, la montée entre la viscosité minimum et la viscosité finale, la rapidité d'obtention des viscosités minima et maxima, les observations sont les mêmes que celles faites dans les essais précédents.

3° Les viscosités initiales baissent sous l'effet de la durée de trempage, jusqu'à 20 heures ; dans les mêmes conditions le gonflement, la cellulose solubilisée, la soude liée sont en croissance ; quand ces derniers facteurs sont en décroissance, par suite d'une durée de trempage supérieure à 20 heures, les viscosités initiales s'élèvent.

MM. Rassow et Wadewitz (143) remarquèrent de même, avec une cellulose de coton, que les viscosités initiales baissaient avec la durée de trempage, comme il l'est indiqué dans le tableau suivant :

Durée de trempage	Viscosités
5 minutes	227
2 heures	211
3 —	173
25 —	136

MM. Lottermoser et Radestock (144) préparèrent des viscoses en trempant, pendant des temps variables, différentes celluloses dont il a été question lors de l'étude de l'influence de la concentration de la lessive de trempage sur les viscosités des viscoses produites. Leurs résultats leur permirent d'établir les graphiques suivants, dont les courbes des viscosités initiales se rapportent aux celluloses dont il a été question et

qui sont affectées des mêmes numéros que lors de l'étude faite antérieurement.

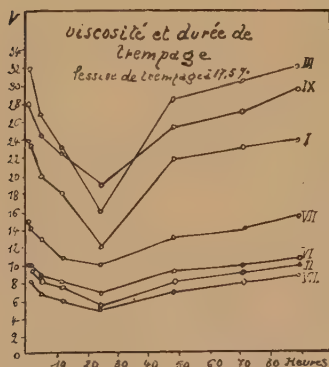


Fig. 26

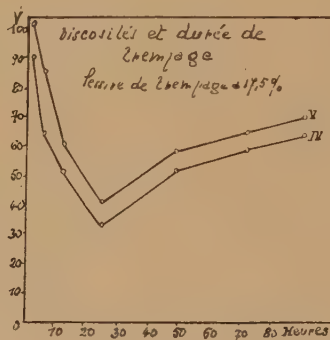


Fig. 27

Ils observèrent que :

1° Les viscosités initiales baissent avec la durée de trempage, jusqu'à 24 heures, pour s'élever ensuite ;

2° Les viscosités initiales des viscoses provenant d'une même cellulose baissent avec l'augmentation de la durée de trempage (jusqu'à 24 heures environ) d'autant plus qu'elles étaient élevées.

5. — INFLUENCE DE LA DURÉE DE CONDITIONNEMENT DE LA CELLULOSE SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSÉES PRODUITES

Des échantillons de cellulose râpée, conditionnés à des temps différents, à 35°, servent à la préparation de viscosés de cellulose.

Le trempage a lieu à 22°, dans une lessive de 20 % de teneur en hydroxyde de sodium, pendant 30 minutes.

Pressage : à 3 fois le poids de la cellulose initiale sèche.

Maturation de l'alcali de cellulose : 78 heures à 22°-23°.

Sulfocarbonatation : 2 heures à 22°-23°.

Mixage : 4 heures à 22°-23°.

Maturation de la viscosé : à 22°-23°.

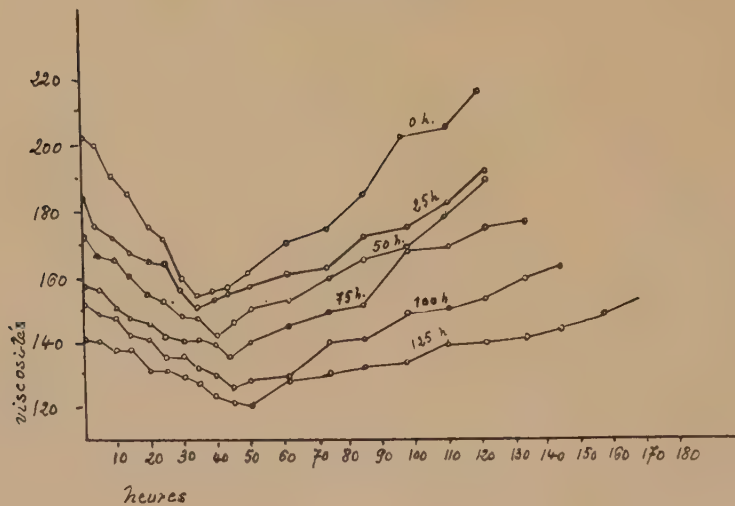


Fig. 28

II

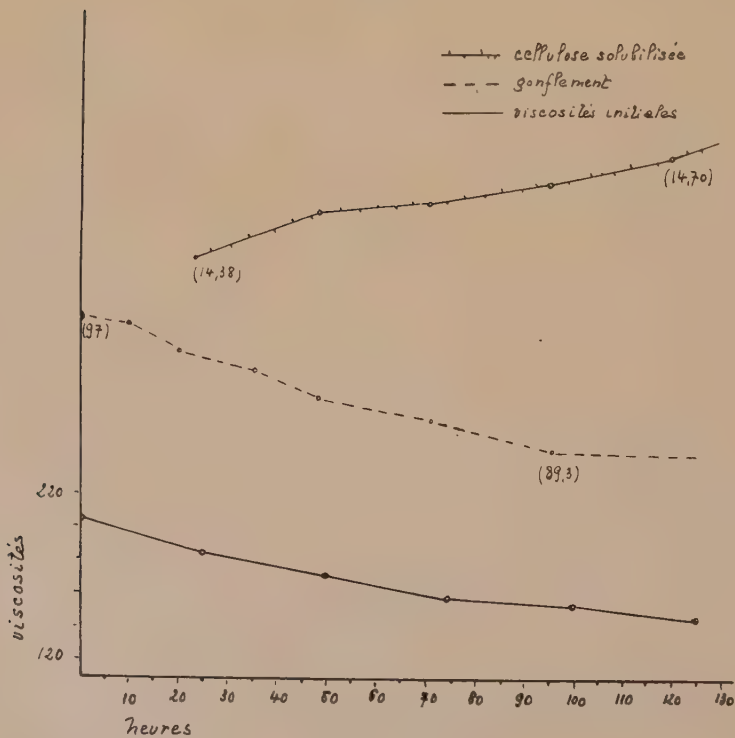


Fig. 29

Les graphiques ci-contre nous montrent que :

1° Les viscosités initiales baissent avec l'augmentation de la durée de conditionnement de la cellulose.

2° Les remarques sont les mêmes que dans les essais précédents quant au comportement des courbes en général, à la baisse entre la viscosité initiale et la viscosité minimum, la montée entre la viscosité minimum et la viscosité finale, la rapidité d'obtention des viscosités minima et maxima.

3° Les courbes des viscosités initiales et de la cellulose solubilisée varient en sens inverse : la viscosité baisse quand la quantité de cellulose solubilisée augmente.

4° Les courbes de gonflement et des viscosités initiales varient dans un même sens : la viscosité baisse quand baisse le gonflement.

6. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE CONDITIONNEMENT SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES

Des échantillons de cellulose râpée, conditionnés 43 heures à différentes températures : 25°, 30°, 40°, 50°, 75°, 80°, servent à la préparation de viscoses de cellulose.

Le trempage a lieu à 21° dans une lessive de 20 % de NaOH, pendant 40 minutes.

Pressage à trois fois le poids de la cellulose initiale sèche.

Maturation de l'alcali de cellulose : 78 heures à 21°-22°.

Sulfocarbonatation : 2 heures à 21°-22°.

Mixage : 4 heures à 21°-22°.

Maturation de la viscose : à 22°.

De l'examen des graphiques (page 99) nous pouvons déduire que :

1° L'élévation de la température de conditionnement de la cellulose amène une baisse des viscosités initiales.

2° Les observations faites dans les essais précédents sur la marche des courbes sont applicables.

3° Les courbes des viscosités initiales et de gonflement se conduisent dans un même sens : à une faible ou forte viscosité correspond un faible ou fort gonflement.

Essai	Température de condi- tionnement	0 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	30 h.	35 h.	40 h.	45 h.	50 h.	62 h.	74 h.	86 h.	98 h.	110 h.	122 h.	134 h.	146 h.	158 h.	170 h.
1	25°	195	192	191	180	174	163	150	141	144	143	148	151	158	159	166	170	180	C.			
2	30°	189	185	182	178	162	154	149	139	140	142	142	143	149	154	156	161	167	C.			
3	40°	179	173	170	168	152	147	142	134	134	135	136	146	148	151	153	157	163	C.			
4	50°	160	156	149	147	144	143	136	130	128	129	131	133	139	140	148	151	152	159	C.		
5	75°	147	142	136	135	134	130	128	125	126	122	124	139	142	146	147	146	150	153	C.		
6	80°	133	131	127	124	120	119	119	118	116	114	113	122	123	128	128	131	135	140	147	153	C.

VISCOSITES APRES :

I

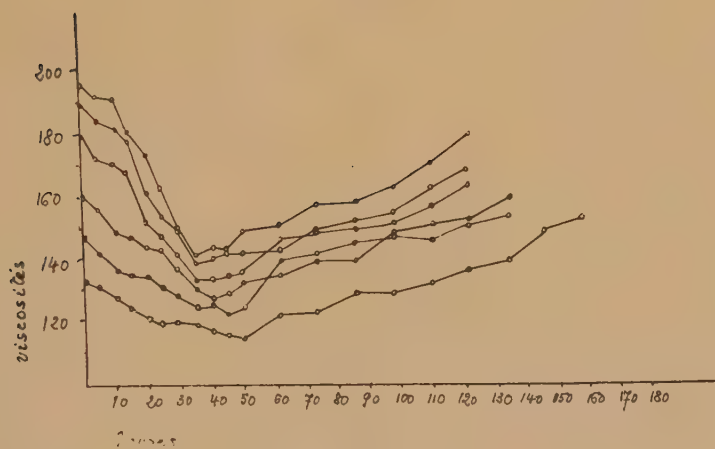


Fig. 30

II

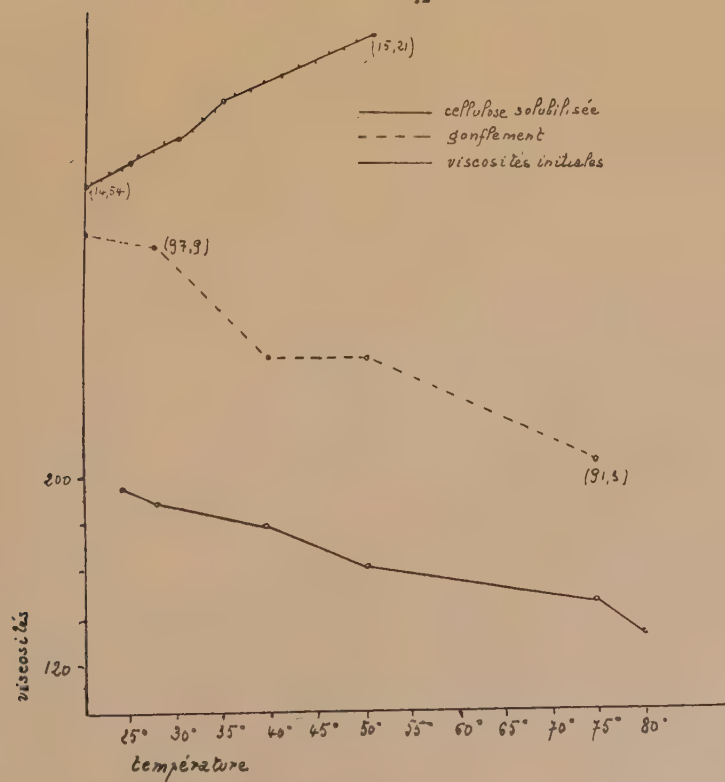


Fig. 31

4° Les courbes des viscosités initiales et de cellulose solubilisée se conduisent en sens contraire : à une haute ou faible viscosité correspond une faible ou haute solubilisation de cellulose.

MM. Rassow et Wadewitz (145) préparèrent des viscoses avec des celluloses de coton ayant subi un chauffage à différentes températures.

Durée du traitement thermique	Température	Viscosités initiales
Pas de traitement	—	132
3 heures	100°	128
3 —	110°	115
3 —	138°	86
3 —	145°	27,4
6 —	145°	9,6

Leurs observations sur la température et la durée d'un traitement thermique corroborent les nôtres sur la température et la durée de conditionnement de la cellulose.

7. INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ DE LA CELLULOSE SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES

De la cellulose râpée est conditionnée durant 94 heures, à 30° puis on lui laisse reprendre des taux différents d'humidité, par exposition plus ou moins longue à l'air.

3 échantillons accusant respectivement :

1. 5,1 % d'humidité
2. 7,2 % d'humidité
3. 9,8 % d'humidité

sont transformés en viscoses. En agissant comme nous l'avons fait, tous les échantillons ont subi le même traitement thermique préalable.

Trempage : 30 minutes à 20° dans une lessive à 20 % NaOH.

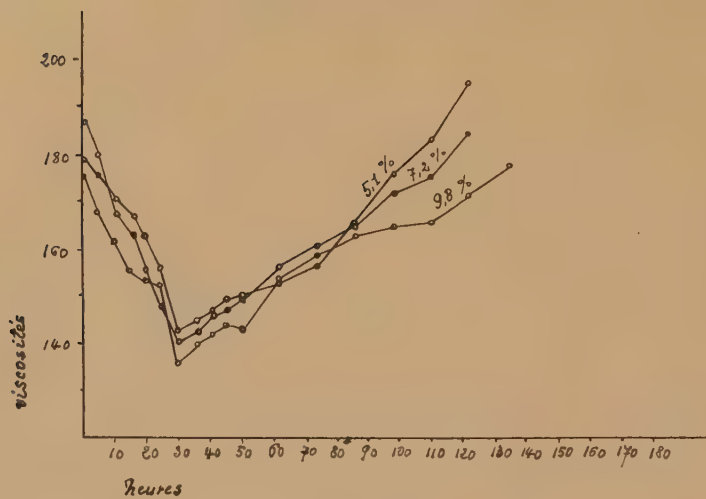


Fig. 32

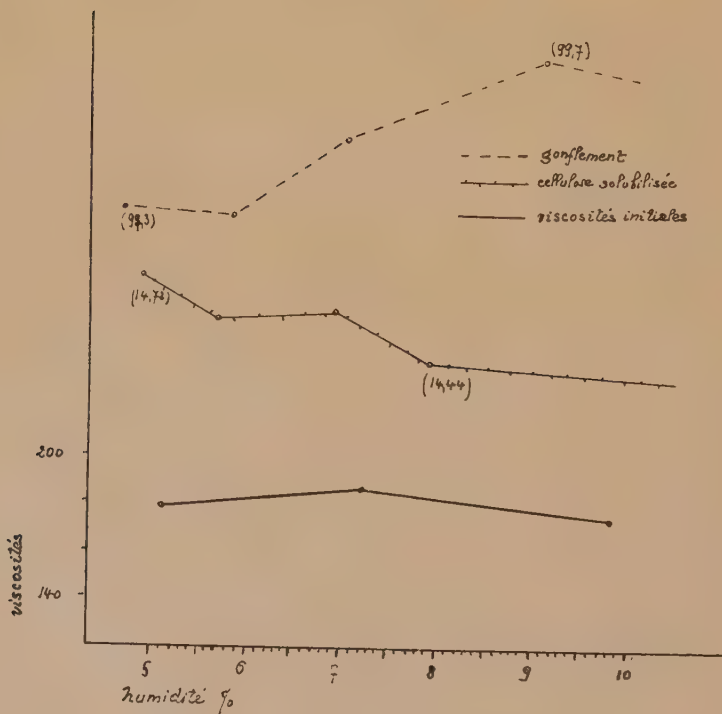


Fig. 33

Pressage : à 3 fois le poids de la matière initiale sèche.

Maturation des alcalis de cellulose : 62 heures à 21°.

Sulfocarbonatation : chaque alcali de cellulose reçoit 35 grammes de CS_2 . L'opération, avec agitation, dure 2 heures à 21°-22°.

Dissolution : chaque flacon reçoit 780 grammes de lessive contenant 25 grammes de NaOH . L'agitation est reprise pendant 4 heures à 21°-22°.

Maturation des viscoses : Les viscoses sont conservées à 21°-23°, les mesures viscosimétriques recherchées périodiquement, à 21°.

De l'examen des graphiques, il résulte que l'humidité de la cellulose, lors du trempage, a peu d'effet sur la marche de la maturation des viscoses. Cette marche est celle ordinaire : baisse des viscosités initiales, pendant une première phase, montée jusqu'à la coagulation dans une seconde phase.

C'est avec une cellulose à 7,2 % d'humidité que la viscosité initiale a été la plus élevée. Il ne semble pas y avoir de rapport bien défini entre les courbes des viscosités initiales, de gonflement et de cellulose solubilisée.

8) INFLUENCE DE L'ÉTAT PHYSIQUE DE LA CELLULOSE SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES

D'une cellulose conditionnée 120 heures, à 30° et accusant 5,3 % d'humidité, une première partie est découpée en petits carrés de 2 millimètres de côté, une seconde est grossièrement râpée et une troisième finement râpée. Un échantillon de 105,6 grammes est prélevé sur chaque cellulose traitée différemment.

Pour éviter le départ de quantités variables d'hémicelluloses, chaque essai reçoit 250 grammes de lessive contenant 50 gr de NaOH . Les flacons contenant les réactifs sont mis en mouvement pendant 1 h. 30 à 21° et cela afin d'humidifier le plus régulièrement possible.

Les alcalis de cellulose sont laissés à mûrir 79 heures à 21°-22° ; ensuite, ils sont sulfocarbonatés par 35 grammes de CS_2 par une action de 2 heures ; la dissolution s'opère comme à l'ordinaire, à la même température.

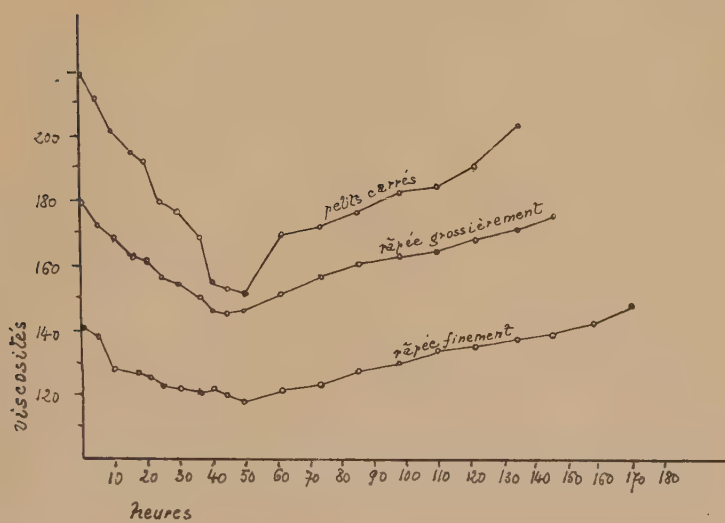


Fig. 34

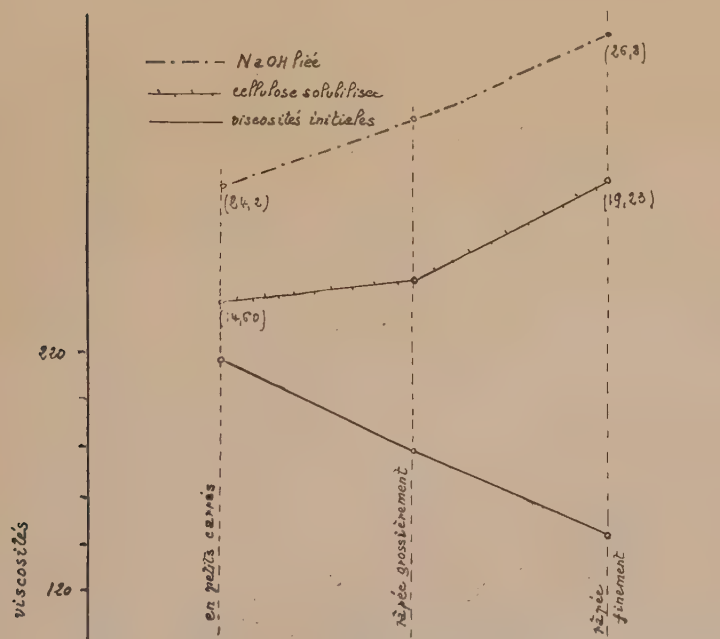


Fig. 35

Nous pouvons déduire, de l'examen des graphiques de la page 105 que :

1° Plus la cellulose est finement divisée, plus les viscosités initiales baissent ;

2° Les observations faites dans les essais précédents, sur la marche générale des courbes de viscosités, sont applicables ;

3° Les courbes de viscosités initiales et cellulose solubilisée varient en sens opposé ;

4° Les courbes de viscosités initiales et soude liée varient, de même, en sens contraire.

M. Waentig (146) a également indiqué que des viscoses produites avec des cotons broyés avaient une viscosité initiale d'autant plus basse que le broyage était poussé. La viscosité initiale d'une viscose de coton broyé peut être le tiers de celle d'une viscose de coton primitif.

9) INFLUENCE DE LA DURÉE DE MATURATION DES ALCALIS DE CELLULOSE SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES

De la cellulose râpée, conditionnée 60 heures, à 30° et accusant 5,6 % d'humidité sert à la préparation de viscoses.

Le trempage a lieu à 21° dans une lessive à 20 % de NaOH et dure 20 minutes. Le pressage est normal. Les différents alcalis de cellulose sont laissés à mûrir des temps plus ou moins longs, à 22°-23°. La sulfocarbonatation dure 2 heures à 22° et le mixage a lieu dans les conditions ordinaires à la même température. Les viscoses sont conservées à 22°-23° et les viscosités recherchées à 22°.

De l'examen du tableau ci-contre et des graphiques de la page 108, il résulte que :

1° Plus la durée de maturation des alcalis de cellulose est grande, plus les viscosités initiales des viscoses produites sont faibles ;

2° Les observations générales faites dans les essais précédents sur la marche des courbes des viscosités sont applicables ;

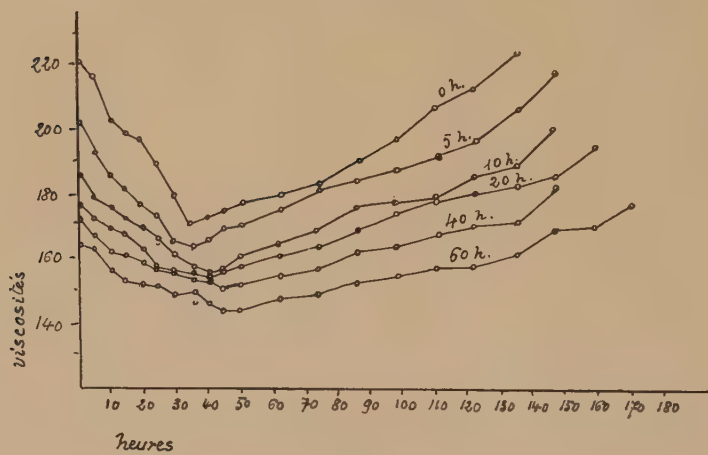


Fig. 36

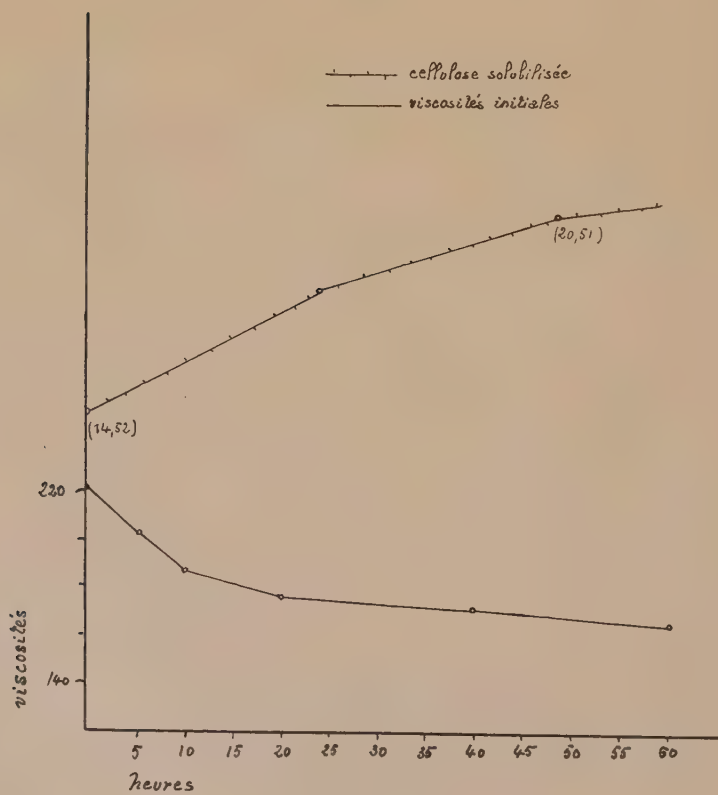


Fig. 37

3° La courbe des viscosités initiales varie en sens inverse de la courbe de solubilisation de la cellulose dans l'alcali de cellulose.

MM. Ost, Westhoff et Gessner (147) préparèrent des viscoses à base d'ouate qu'ils trempèrent dans une lessive à 17,7 % de teneur en hydroxyde de sodium et pressèrent à 4 fois le poids de la matière initiale. Les alcalis de cellulose furent sulfocarbonatés à des âges différents et les xanthogénates dissous dans l'eau ou dans une lessive alcaline.

Essai	Age de l'alcali de cellulose	Milieu de dissolution du xanthogénate
I	1 jour	300 cm ³ d'eau.
II	1 jour	300 cm ³ de lessive de soude à 3 %.
III	6 jours	300 cm ³ d'eau.
IV	6 jours	300 cm ³ de lessive de soude à 3 %.

Ces auteurs donnent, dans le graphique ci-dessous, les courbes des viscosités des différentes viscoses jusqu'au moment de la coagulation.

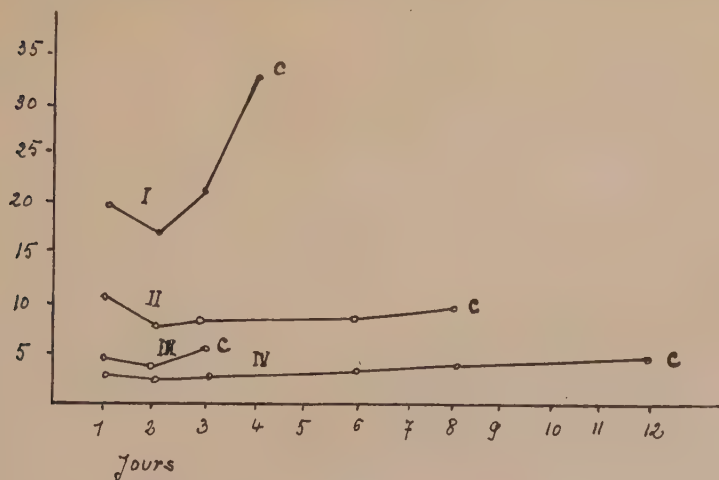


Fig. 38

Il découle que :

1° Dans les viscoses obtenues par dissolution du xanthogénate dans de l'eau, comme celles obtenues par dissolution dans une lessive alcaline, les viscosités initiales minima sont obtenues avec les alcalis de cellulose les plus mûris.

2° La baisse entre les viscosités initiale et minimum et la montée entre les viscosités minimum et maximum sont d'autant moins importantes que la viscosité initiale est faible.

3° Dans les viscoses obtenues par dissolution du xanthogénate dans une lessive alcaline, la durée avant coagulation est d'autant plus grande que la viscosité initiale est faible.

Ces observations sont en accord parfait avec les nôtres.

MM. Rassow et Wadewitz (148) observèrent de même que les alcalis de coton, par maturation prolongée, engendraient des viscoses à viscosités initiales en baisse. Voici d'ailleurs les résultats les plus probants :

Age des alcalis de cellulose	Viscosités initiales
24 heures	58
48 —	31
96 —	13

MM. Lottermoser et Radestock (149) trouvent également que les viscosités initiales sont d'autant plus basses que les durées de maturation des alcalis de cellulose ont été plus prolongées et que c'est pendant les premières 24 heures que l'action de la maturation est la plus active.

10) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE MATURATION DE L'ALCALI DE CELLULOSE SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES.

De la cellulose râpée, conditionnée durant 104 heures à 30° et accusant 5,2 % d'humidité, sert à la préparation de viscoses.

Essai	Température de maturation	VISCOSES APRES :																						
		0 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	30 h.	35 h.	40 h.	45 h.	50 h.	62 h.	74 h.	86 h.	98 h.	110 h.	122 h.	134 h.	146 h.	158 h.	170 h.	182 h.	194 h.
1	20°	252	233	228	217	214	209	197	190	191	192	197	198	202	210	212	223	230	241	C.				
2	25°	220	216	209	206	192	192	190	186	182	183	185	186	191	193	195	202	207	211	217	C.			
3	30°	205	202	198	194	190	190	183	178	176	172	172	174	179	180	183	186	188	194	196	C.			
4	35°	188	187	184	181	179	177	176	172	171	166	163	165	170	174	174	172	173	189	191	192	C.		
5	40°	170	169	168	163	160	159	159	157	156	154	152	148	152	153	156	158	159	163	164	167	175	177	C.
6	50°	148	148	146	144	140	140	138	137	135	134	133	133	127	131	134	136	143	151	152	153	158	158	166

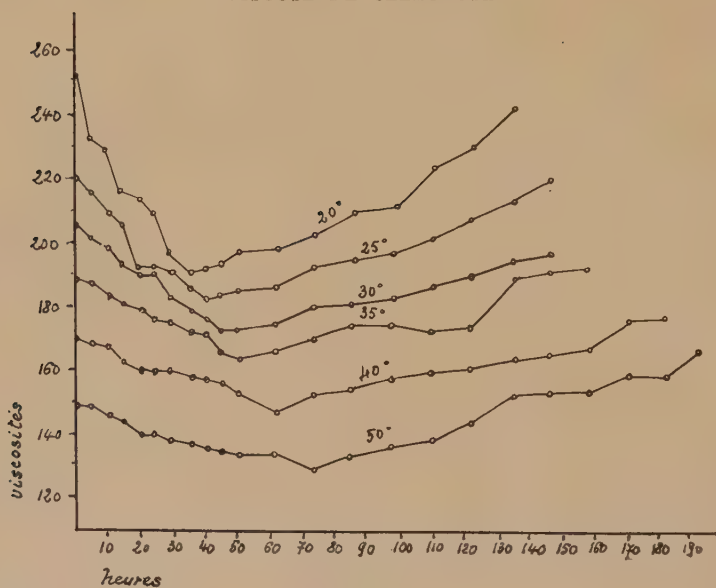


Fig. 39

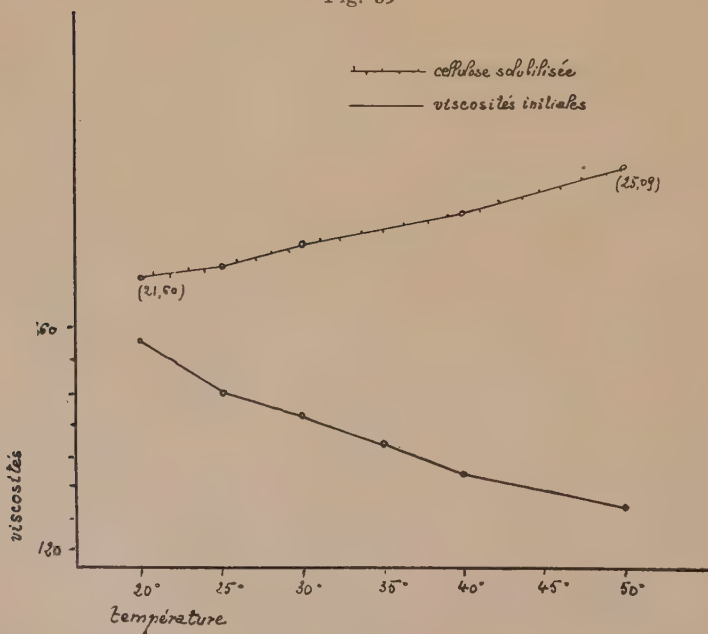


Fig. 40

Le trempage a lieu à 22°, dans une lessive à 20 % de teneur en hydroxyde de sodium, il dure 15 minutes, ensuite le pressage est effectué normalement, à la même température.

Les différents alcalis de cellulose sont laissés à mûrir 72 heures à des températures différentes. Pour éviter toute perte de poids par évaporation, ils sont conservés dans des flacons hermétiquement fermés. La sulfocarbonation dure 2 heures à 22° et le mixage est effectué normalement, à la même température.

Les viscoses sont conservées à 22°, et les viscosités faites à cette température (Voir tableau page 111).

Les graphiques ci-contre montrent que :

1° L'élévation de la température de maturation de l'alcali de cellulose provoque une baisse des viscosités initiales des viscoses ;

2° Les observations faites dans les essais précédents sur la marche des courbes de viscosités des viscoses sont applicables ;

3° La courbe des viscosités initiales varie en sens inverse de celle de la solubilisation de la cellulose dans l'alcali de cellulose.

MM. Rassow et Wadewitz (150) examinent, de même l'influence de la température de maturation d'alcalis de cellulose de coton sur les viscosités initiales.

Ils chauffent pendant 1 heure divers alcalis de cellulose, à 20°, 56°, 66°, 100° et 139° ; les pertes par évaporation furent annulées par addition d'eau pour ramener au poids de début. Leurs mesures viscosimétriques des viscoses provenant de ces alcalis de cellulose sont les suivantes :

Viscoses provenant d'un alcali de cellulose mûri à :	Viscosités initiales
20°	202
56°	46
66°	32
100°	11
139°	11

Leur examen porta de même sur les viscosités initiales de viscoses préparées avec des alcalis de cellulose mûris 48 heures à respectivement 0°, 10° et 20°. Voici leurs résultats :

Viscoses provenant d'un alcali de cellulose mûri à :	Viscosités initiales
0°	93
10°	59
20°	28

Il ressort nettement que, comme dans nos essais, l'élévation de la température de maturation d'un alcali de cellulose entraîne une baisse de la viscosité initiale de la viscosé produite.

11) INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE SOUDE DANS LES ALCALIS DE CELLULOSE LORS DE LEUR MATURATION SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSÉS PRODUITES.

Dans le Chapitre IV, partie B, nous avons vu, lors de l'étude de l'influence de la concentration des lessives de trempage sur la quantité de soude retenue, que des alcalis de cellulose alcalinisés par des lessives de concentration croissante renferment des quantités croissantes de soude après des pressages identiques.

Dans ce Chapitre V, partie 2 : influence de la concentration des lessives de trempage sur les viscosités des viscosés produites, et partie 9 : influence de la durée de maturation des alcalis de cellulose sur les viscosités des viscosés produites, nous avons vu que MM. Rassow et Wadewitz, Lottermoser et Radestock montrent que les viscosités initiales de viscosés provenant d'alcalis de cellulose alcalinisés par des lessives de concentration croissante sont d'autant plus basses que les lessives sont fortes.

Ceci semble indiquer que l'augmentation de la quantité de soude dans un alcali de cellulose entraîne une baisse de la vis-

cosité initiale de la viscose produite, mais nos essais de la partie 2 de ce chapitre V nous ont appris que des alcalis de cellulose produits par trempage dans des lessives de concentration croissante, ramenées par addition d'eau, avant pressage, afin de laisser la même quantité de soude dans tous les alcalis de cellulose, engendraient des viscoses dont les viscosités initiales baissent avec l'augmentation de la croissance de la teneur en hydroxyde de sodium des lessives de trempage.

Il ressort que des alcalis de cellulose alcalinisés dans des lessives de trempage de concentration croissante donneront des viscoses à viscosités initiales différentes. Celles-ci dépendent, pour une large part, de l'action dépolymérisante de la lessive lors du trempage, action dont l'intensité varie avec la concentration de la lessive. Cela ne fait aucun doute que les quantités différentes de NaOH dans les alcalis de cellulose ont de même une action sur les viscosités.

Pour étudier cette action, de la cellulose conditionnée 66 heures, à 30°, accusant encore 5.80 % d'humidité, sert à la préparation de six viscoses.

Le trempage a lieu à 22° dans une lessive à 20 % de NaOH.

L'échantillon 6 reste 60 heures, à 21-22°, dans la lessive; les échantillons 1, 2, 3, 4, 5 sont pressés après 15 minutes pour obtenir respectivement 250, 300, 400, 500 et 600 grammes d'alcali de cellulose.

Ces différents alcalis de cellulose sont conservés à 21°-22° pendant 60 heures.

L'échantillon 6 est pressé, au bout de 60 heures de trempage, à 300 grammes.

Les 6 alcalis de cellulose sont alors sulfocarbonatés normalement à 21°-22°, mais la dissolution des xanthogénates 1, 2, 3, 4, 5, 6 a lieu respectivement avec 830, 780, 680, 580, 480, 780 grammes de lessive contenant 30 grammes de NaOH. L'opération dure 4 heures à 21°-22°.

La viscose 1, provenant de l'alcali de cellulose 1, est écartée car la cellulose, imparfaitement alcalinisée n'a pas été complètement sulfocarbonatée et il restait des parties non dissoutes.

Les viscoses sont conservées à 21°, les viscosités recherchées à cette même température.

Essai	Poids des alcalis de cellulose	0 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	30 h.	35 h.	40 h.	45 h.	50 h.	62 h.	74 h.	86 h.	98 h.	110 h.	122 h.	134 h.	146 h.	158 h.	170 h.	188 h.	194 h.
2	300	234	231	227	217	207	199	198	193	191	192	194	193	199	203	207	214	219	223	229	C.			
3	400	223	214	206	199	195	193	191	186	187	187	189	190	195	198	199	202	204	205	C.				
4	500	219	206	197	191	186	184	183	179	173	171	171	172	174	176	177	186	187	192	203	207	C.		
5	600	218	203	199	194	191	183	179	172	170	168	164	166	167	167	170	172	176	176	178	181	183		C.
6	300	282	273	258	241	228	219	214	213	215	217	224	225	229	229	231	240	247	254	C.				

VISCOSES APRES :

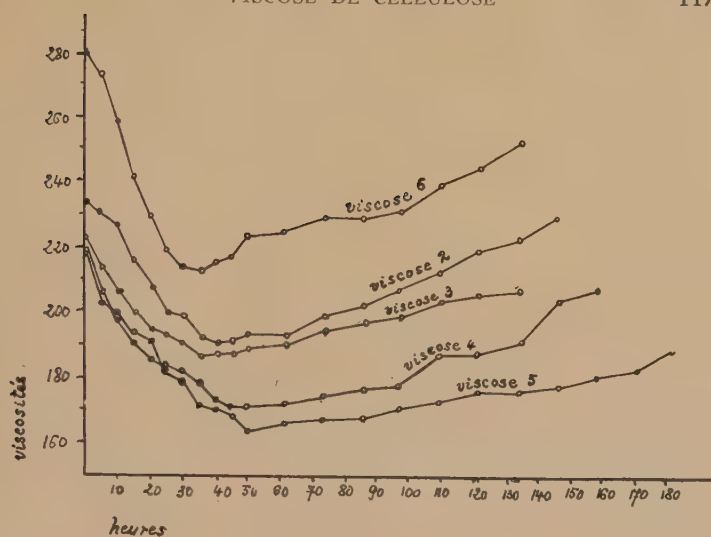


Fig. 41

De l'examen du tableau et du graphique, il résulte que :

1° L'augmentation de la quantité de soude dans un alcali de cellulose entraîne une baisse des viscosités initiales quand la majeure partie de la lessive de trempage est exprimée ;

2° Quand un alcali de cellulose alcalinisé normalement est fortement pressé, de façon à abaisser son poids au-dessous de trois fois celui de la matière initiale sèche, la sulfocarbonatation et la dissolution sont imparfaites ;

3° Les observations faites dans les essais précédents sur la marche générale des courbes de viscosités des viscoses sont applicables ;

4° Les viscosités initiales et la cellulose solubilisée dans les alcalis de cellulose varient en sens inverse.

12) INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'HEMICELLULOSES DANS LES ALCALIS SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSÉES PRODUITES.

En trempant la cellulose dans un excès de lessive et en exprimant ensuite, les hemicelluloses sont exclues presque en totalité de l'alcali de cellulose produit.

Si un alcali de cellulose est préparé avec les quantités d'eau

et de soude nécessaires à sa formation, les hemicelluloses resteront dans celui-ci, dissoutes dans la lessive d'imprégnation.

Pour étudier l'action des hemicelluloses, nous avons opéré ainsi :

Sur de la pâte de bois râpée, conditionnée 50 heures à 30°, et accusant 6 % d'humidité, nous avons prélevé deux échantillons de cellulose de 106,4 grammes chaque.

1 est imprégné avec 250 grammes de lessive à 20 % de teneur en hydroxyde de sodium.

Pour le trempage de 2, nous avons préparé une solution sodique riche en hémicelluloses en faisant tremper de la cellulose étudiée dans une lessive alcaline. Le liquide d'expression riche en hemicelluloses, après correction, par addition d'eau et de NaOH, nous a donné une lessive renfermant 20 % de NaOH et 2,34 % d'hemicelluloses.

L'échantillon 2 reçoit 250 grammes d'une telle lessive puis les flacons contenant les deux échantillons sont mis en agitation pendant 1 heure, afin d'homogénéiser les mélanges.

Les alcalis de cellulose sont laissés à mûrir 74 heures à 21° 22° puis ils sont sulfocarbonatés et mixés normalement à cette même température. Les viscoses sont conservées à 22° et les mesures viscosimétriques effectuées à cette même température (Voir tableau ci-contre).

De l'examen du graphique, il découle qu'une augmentation

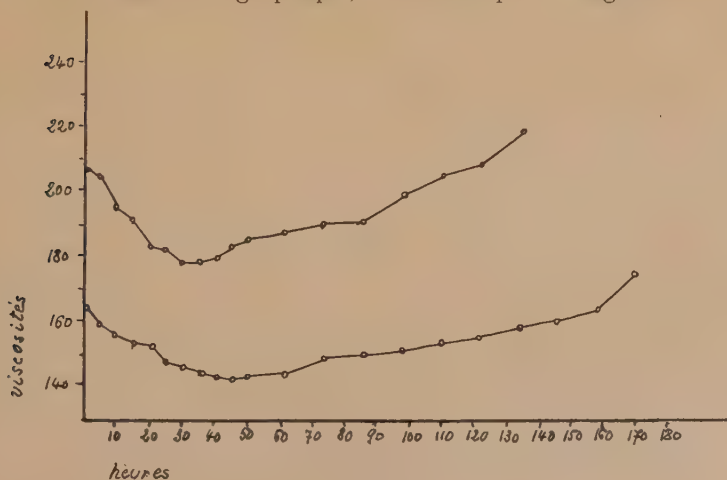


Fig. 42

d'hemicelluloses dans les alcalis de cellulose baisse les viscosités initiales des viscoses produites.

Les observations générales faites dans les autres essais, sur la marche des courbes des viscosités sont applicables.

M. Scharkoff (151) indique que les hemicelluloses dissoutes dans la lessive alcaline produisent un fléchissement des viscosités.

MM. Photiyeff, Yakimansky et Sotoff (152) constatent qu'une baisse des viscosités correspond à un indice de cuivre élevé.

13) INFLUENCE DE LA DURÉE DE SULFOCARBONATATION SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES.

De la cellulose râpée, conditionnée 102 heures à 30° et accusant 5,3 % d'humidité, sert à la préparation de viscoses. Le trempage dure 15 minutes, à 22°, dans une lessive à 20 % d'hydroxyde de sodium; le pressage est normal. Les différents alcalis de cellulose sont conservés 65 heures à 21°-22°, puis sulfocarbonatés à 22°, par une action de durée variable, le mixage est normal et s'opère à la même température. Les viscoses sont conservées à 22° et les viscosités recherchées à cette même température.

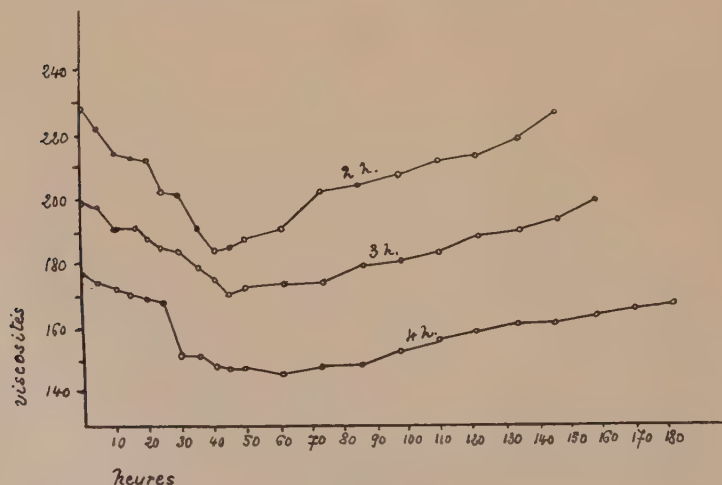


Fig. 43

L'examen du tableau de la page 121 et du graphique de la page 120 nous montre que :

1° L'augmentation de la durée de sulfocarbonatation provoque une baisse des viscosités initiales des viscoses produites ;

2° Les observations faites dans les essais précédents quant à la marche des courbes des viscosités sont applicables.

MM. Rassow et Wadewitz (153) montrèrent de même, sur l'alcali de cellulose de coton, que l'augmentation de la durée de sulfocarbonatation abaisse les viscosités initiales. Voici leurs résultats :

Durée de sulfocarbonatation	Viscosités initiales
4 heures	191
6 —	182
29 —	64

14) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE SULFOCARBONATATION SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES.

L'appareil qui sert ordinairement à l'agitation mécanique lors de la sulfocarbonatation et de la dissolution, ne pouvant être placé dans une étuve, nous avons effectué nos essais avec agitation à la main toutes les demi-heures, lors de la sulfocarbonatation.

De la cellulose râpée, conditionnée 50 heures à 30° et accusant 6,4 % d'humidité sert à la préparation de viscoses.

Le trempage a lieu dans une lessive de 20 % de NaOH, durant 20 minutes à la température de 22° ainsi que le pressage, qui est normal. Les alcalis de cellulose sont conservés 100 heures à 21°-22° puis sulfocarbonatés l'un à 25° l'autre à 50° par une action de 2 heures et avec agitation à la main.

Les viscoses sont obtenues par dissolution normale avec agitation mécanique à 21°-22° ; elles sont conservées à 22° et leurs viscosités recherchées à cette même température.

		VISCOSITES APRES :																C.					
Essai	Température de sulfocar- bonation	0 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	30 h.	35 h.	40 h.	45 h.	50 h.	62 h.	74 h.	86 h.	98 h.	110 h.	122 h.	134 h.	146 h.	158 h.	170 h.	182 h.
1	25°	205	204	200	192	191	182	180	179	176	177	179	183	185	186	188	190	196	197	207			
2	50°	147	143	143	142	140	137	137	135	133	131	130	130	133	136	137	139	139	141	143	143	167	

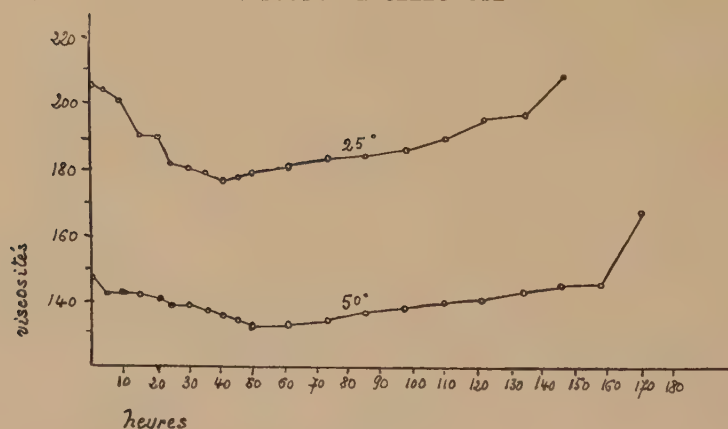


Fig. 44

Le tableau de la page 123 et le graphique ci-dessus nous montrent que :

1° L'élévation de la température de sulfocarbonatation provoque une baisse des viscosités initiales des viscoses produites.

2° Les observations faites dans les essais précédents sur la marche générale des courbes de viscosités sont applicables.

MM. Rassow et Wadewitz (154), sulfocarbonatant des alcalis de cellulose de coton, à des températures différentes, obtinrent les résultats suivants :

Température de sulfocarbonatation	Couleur des produits après 6 heures d'action du CS ²	Viscosités initiales
30°	Jaune foncé.	72
20°	Jaune	183
10°	Jaune clair	Incomplètement dissous
0°	Jaune clair	— —
— 10°	Légèrement coloré en jaune.	— —

L'élévation de la température d'action du CS² provoque une baisse de la viscosité initiale et un accroissement de la vitesse de sulfocarbonatation comme le montrent les colora-

tions dont l'intensité du ton va en diminuant avec l'abaissement de température.

Trois viscoses présentent des parties non dissoutes par suite de l'attaque incomplète du sulfure de carbone à basse température.

15) INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE CS_2 UTILISÉ LORS DE LA SULFOCARBONATATION SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES.

De la cellulose râpée, conditionnée 90 heures à 30° , et accusant 5,1 % d'humidité, sert à la préparation de viscoses. Le trempage a lieu à 21° , dans une lessive à 20 % de teneur en hydroxyde de sodium ; il dure 25 minutes ; le pressage est normal. Les alcalis de cellulose sont conservés 50 heures, à 21° - 22° puis sulfocarbonatés à 22° avec 35, 50, 75 gr. de CS_2 .

La dissolution s'opère normalement à 22° , les viscoses sont conservées à 22° , les mesures viscosimétriques recherchées à cette même température.

L'examen du tableau de la page 126 et du graphique ci-dessous nous montre que :

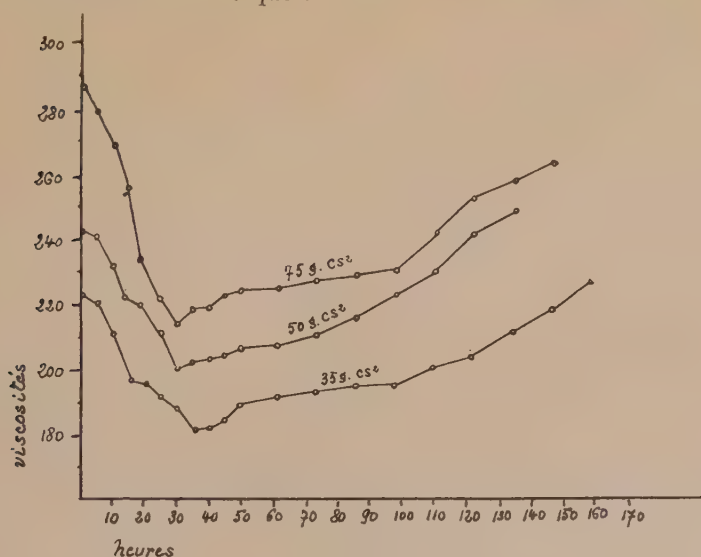


Fig. 45

Essai		Quantité de CS?		VISCOSITES APRES :																			
		0 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	30 h.	35 h.	40 h.	45 h.	50 h.	62 h.	74 h.	86 h.	98 h.	110 h.	122 h.	134 h.	146 h.	158 h.	C.	
1	35 g.	223	220	211	197	196	192	188	182	183	185	189	190	192	196	196	201	204	211	219	227	C.	
2	50 g.	243	241	231	223	219	211	199	201	202	203	207	208	211	217	223	229	240	249	C.			
3	75 g.	287	280	269	257	233	221	214	217	217	223	224	224	226	228	230	241	253	261	265	C.		

1° Une augmentation de la quantité de CS^2 lors de la sulfocarbonatation provoque une élévation des viscosités initiales des viscoses produites;

2° Les observations faites dans les essais précédents quant à la marche des courbes de viscosités sont applicables.

MM. Rassow et Wadewitz (155) remarquèrent de même qu'un excès de CS^2 , lors de la sulfocarbonatation d'alcalis de cellulose de coton, provoquait une élévation des viscosités initiales des viscoses.

16) INFLUENCE DE L'AGITATION LORS DE LA SULFOCARBONATATION ET DE LA DISSOLUTION SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES.

De la cellulose râpée, conditionnée 30 heures à 30° et accusant une humidité de 6,3 %, sert à la préparation de deux viscoses.

Le trempage a lieu dans une lessive à 20 % de teneur en

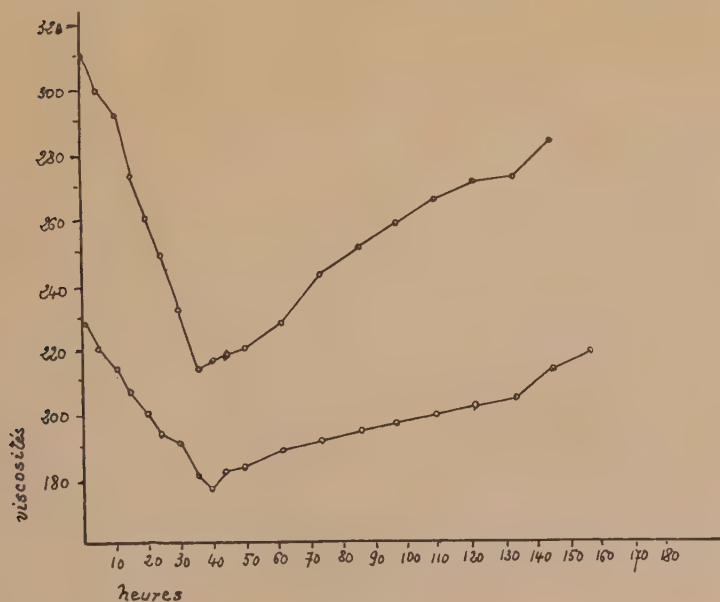


Fig. 46

hydroxyde de sodium, à 20° ; il dure 30 minutes. Le pressage est normal. Les deux alcalis de cellulose sont conservés à 21°-22°, pendant 70 heures. L'un est sulfocarbonaté et mixé normalement, à 22°, l'autre est sulfocarbonaté et dissous avec les mêmes proportions de réactifs, à la même température, mais il est agité à la main tous les quarts d'heure au lieu de l'être mécaniquement comme le premier.

Les viscoses sont conservées à 22° et les mesures viscosimétriques recherchées à cette température.

Le graphique de la page 127 et le tableau ci-contre nous montrent que :

1° L'agitation, lors de la sulfocarbonatation et de la dissolution abaisse les viscosités initiales. Le xanthogénate agité est de coloration plus foncée que celui non agité et cette coloration apparaît plus vite dans le premier cas, ce qui indique qu'avec agitation, la sulfocarbonatation est plus rapide et plus complète ; de plus, la dissolution du xanthogénate est plus rapide et la viscose obtenue est plus vite homogène ;

2° Les observations faites dans les essais précédents sur la marche générale des courbes de viscosités sont applicables.

17) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE DISSOLUTION SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES.

De la cellulose râpée, conditionnée 37 heures à 30° et accusant 6,2 % d'humidité, sert à la préparation de 2 viscoses.

Le trempage a lieu à 20° dans une lessive à 20 % de teneur en hydroxyde de sodium, il dure 40 minutes. Le pressage est normal. Les alcalis de cellulose sont conservés à 20°-21°, pendant 82 heures, puis ils sont sulfocarbonatés normalement, à 22°. La lessive de dissolution est alors ajoutée et les flacons sont placés dans des étuves à températures différentes, pendant 5 heures.

Tous les quarts d'heure les flacons sont énergiquement agités à la main. Les viscoses sont conservées à 21° et les viscosités recherchées à cette même température.

Essai	Température de dissolution		VISCOSITES APRES :																							
	1	2	0 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	30 h.	35 h.	40 h.	45 h.	50 h.	62 h.	74 h.	86 h.	98 h.	110 h.	122 h.	134 h.	146 h.	158 h.	170 h.	182 h.		
	25°	50°	190	189	186	185	177	172	166	171	172	176	177	178	180	181	182	185	187	191	202	C.			C.	
			155	147	141	140	139	136	136	135	132	119	108	112	117	117	118	120	123	129	133	150	166			

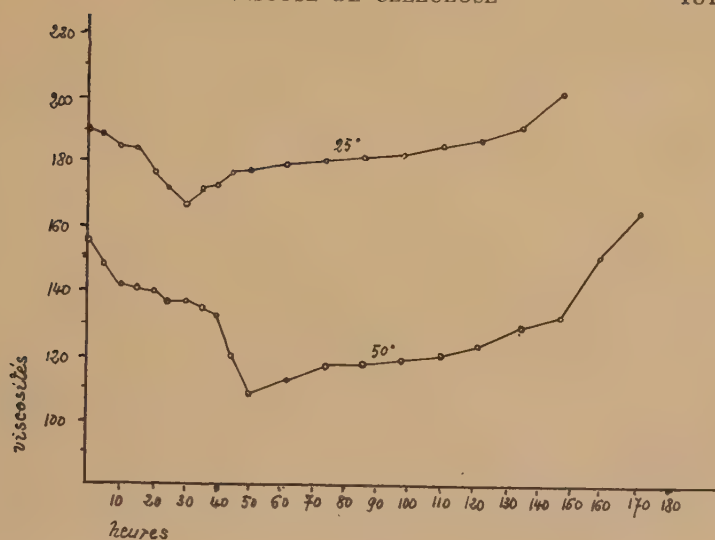


Fig. 47

Le tableau ci-contre et le graphique ci-dessus nous montrent que :

1° Une élévation de la température de dissolution entraîne une baisse de la viscosité initiale ;

2° Les observations faites dans les essais précédents sur la marche générale des courbes de viscosités sont applicables.

18) INFLUENCE DE LA DURÉE DE DISSOLUTION SUR LES VISCOSITÉS DES VISCOSES PRODUITES.

De la cellulose râpée, conditionnée 54 heures, à 30° et accusant 5,9 % d'humidité sert à la préparation de viscoses.

Le trempage a lieu à 21° dans une lessive à 20 % de teneur en hydroxyde de sodium ; il dure 20 minutes. Le pressage est normal. Les alcalis de cellulose sont conservés 46 heures, à 21°-22°, puis sulfocarbonatés normalement à 22°.

La dissolution a lieu à la même température, mais elle est poursuivie à des durées différentes. Les viscoses sont conservées à 22° et les viscosités recherchées à cette même température.

Essai	Durée de dissolution	VISCOSITES APRES :																	C.				
		0 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	30 h.	35 h.	40 h.	45 h.	50 h.	62 h.	74 h.	86 h.	98 h.	110 h.	122 h.		134 h.	146 h.	158 h.	170 h.
1	1 h.	257	244	237	227	222	217	216	212	213	213	214	218	220	227	229	233	238	239	246	246	158 h.	170 h.
2	2 h.	223	217	209	203	202	198	196	194	188	189	190	190	194	195	197	199	208	209	217	217	158 h.	170 h.
3	3 h.	209	207	205	199	196	197	193	186	180	183	186	188	193	198	203	205	205	206	213	213	158 h.	170 h.
4	4 h.	206	203	200	195	190	188	188	187	186	185	183	184	189	190	192	194	196	200	205	209	209	170 h.

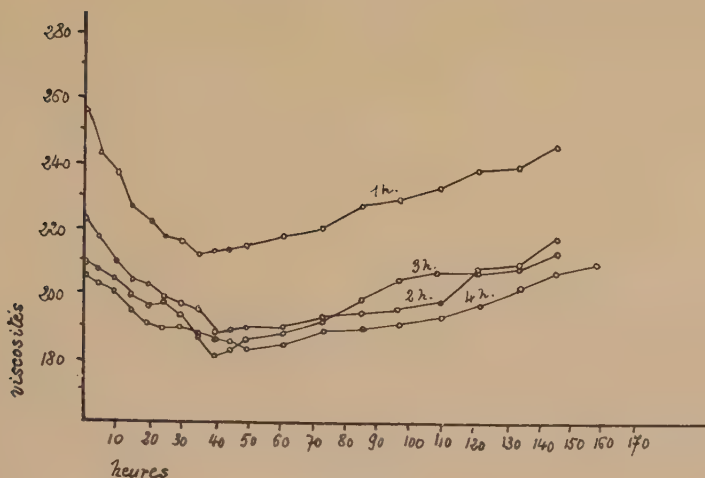


Fig. 48

Le tableau ci-contre et le graphique ci-dessus nous montrent que :

1° L'augmentation de la durée de dissolution provoque une baisse de la viscosité initiale;

2° La baisse est surtout sensible pour une durée d'action comprise entre 1 et 2 heures.

Une augmentation de la durée de dissolution, quand la sulfocarbonatation a eu le temps de s'opérer normalement n'a qu'une action peu sensible quand elle est poursuivie plus de 2 heures, dans les conditions expérimentales.

3° Les observations faites dans les essais précédents sur la marche générale des courbes de viscosités sont applicables.

19) INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE SOUDE DANS LES VISCOSES SUR LEURS VISCOSITÉS

De la cellulose râpée, conditionnée 43 heures à 30° accusant 5,8 % d'humidité sert à la préparation de viscoses.

Le trempage a lieu à 22°, dans une lessive de 20 % de teneur en hydroxyde de sodium; il dure 25 minutes. Le pressage est normal. Les alcalis de cellulose sont conservés 78 heures à 21°-22°, puis sulfocarbonatés à 22°. Chaque essai

Essai	Gr NaOH dans la lessive de dissolution		VISCOSITES APRES :																							
	0 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	30 h.	35 h.	40 h.	45 h.	50 h.	62 h.	74 h.	86 h.	98 h.	110 h.	122 h.	134 h.	146 h.	158 h.	170 h.	182 h.	194 h.	206 h.		
1	234	229	217	209	198	195	183	178	173	175	176	178	183	184	188	194	206	222	231	C.						
2	215	214	207	202	196	194	189	186	183	181	182	186	187	189	190	193	197	206	215	221	C.					
3	184	183	180	178	175	172	169	168	167	165	164	163	163	166	167	170	172	173	175	177	183	209	C.			
4	155	154	153	150	147	147	145	143	142	142	141	140	137	138	141	145	146	149	153	157	158	158	169	179		

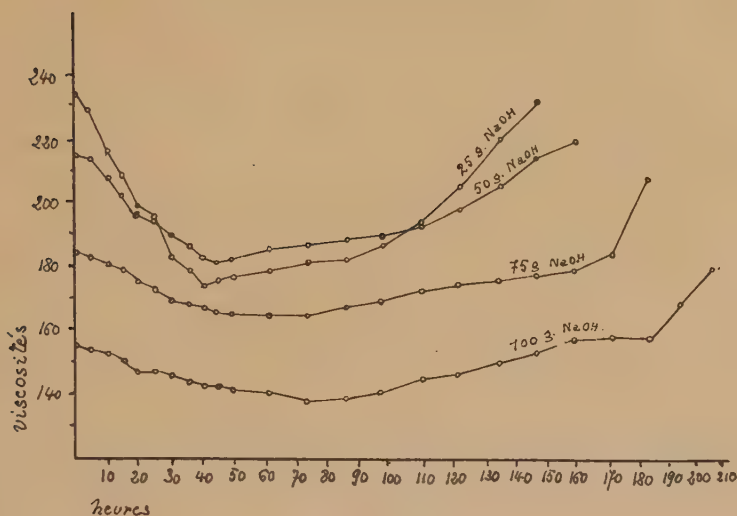


Fig. 49

reçoit 780 gr de lessive contenant des quantités différentes de NaOH. La dissolution est alors poursuivie normalement à 22°.

Les viscoses sont conservées à 22° et les viscosités recherchées à la même température.

Le tableau ci-contre et le graphique ci-dessus nous montrent que :

1° L'augmentation de soude libre dans la viscose provoque une baisse de la viscosité initiale ;

2° Les observations faites dans les essais précédents sur la marche générale des courbes de viscosités sont applicables.

MM. Rassow et Wadewitz (156) observèrent de même que l'augmentation de la quantité d'alcali libre dans des viscoses de coton provoque une baisse de la viscosité initiale.

MM. Lottermoser et Radestock (157) constatent que l'augmentation de la quantité de soude libre dans la viscose, jusqu'à 10 %, provoque une baisse de la viscosité initiale et une augmentation de la durée avant coagulation. Pour des concentrations supérieures à 10 % de NaOH, la durée avant coagulation diminue et les viscosités initiales augmentent.

20) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE MATURATION DES VISCOSÉS SUR LEURS VISCOSITÉS

De la cellulose râpée, conditionnée 52 heures à 30° et accusant 5,7 % d'humidité sert à la préparation de viscosés.

Le trempage a lieu à 22°, dans une lessive à 20 % de teneur en hydroxyde de sodium; il dure 40 minutes. Le pressage est normal. Les alcalis de cellulose sont conservés 40 heures à 21°-22°, puis sulfocarbonatés et mixés dans les conditions ordinaires à 22°.

Les viscosés sont conservées à des températures différentes. Pour rechercher les viscosités, des échantillons de viscosé sont prélevés et chambrés préalablement à 20° (Voir tableau ci-contre).

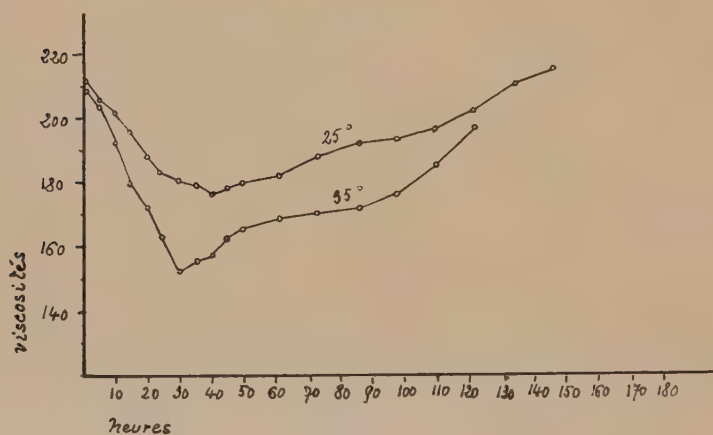


Fig. 50

Par augmentation de la température de maturation des viscosés, les viscosités maxima et minima sont plus vite obtenues. La baisse entre la viscosité initiale et minimum, la montée entre les viscosités minimum et maximum sont d'autant plus importantes que la température de maturation de la viscosé était élevée.

21) INFLUENCE DE LA DURÉE DE MATURATION DES VISCOSES SUR LEURS VISCOSITÉS

Comme nous l'avons vu au cours de cette série d'essais sur le comportement viscosimétrique des viscoses, les viscosités varient avec la durée de maturation. En général, la marche des courbes de viscosités est la même; elle comprend une baisse de la viscosité initiale, baisse qui se poursuit un à deux jours dans les conditions expérimentales, suivie d'une montée jusqu'à la coagulation.

Les modifications viscosimétriques, au cours de la maturation, sont liées à bon nombre de facteurs comme nous l'avons montré dans ce chapitre, ce qui prouve qu'obtenir régulièrement des viscoses se rapprochant d'une viscosité type est une chose difficile d'où la nécessité de recourir à des techniciens avertis.

CHAPITRE VI

A. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES LESSIVES
DE TREMPAGE SUR LA VITESSE DE SULFOCARBONATATION
DE L'ALCALI DE CELLULOSE

De la cellulose à 5,4 % d'humidité, râpée, sert à préparer six échantillons de chacun 105,6 grammes. Ils reçoivent :

1. — 333,3 grammes de lessive à 15 % de NaOH
2. — 312,5 grammes de lessive à 16 % de NaOH
3. — 294,1 grammes de lessive à 17 % de NaOH
4. — 277,7 grammes de lessive à 18 % de NaOH
5. — 263,1 grammes de lessive à 19 % de NaOH
6. — 250,0 grammes de lessive à 20 % de NaOH

Ils sont agités pendant 2 heures à 20° dans les flacons qui servent à la préparation des viscoses. Après ce temps, les différents alcalis de cellulose sont conservés au repos durant 73 heures à 20°-21°.

Chaque alcali de cellulose reçoit alors 35 grammes de sulfure de carbone et la sulfocarbonatation est commencée avec agitation, elle a lieu à 21°. Une coloration jaune, indiquant le début de la sulfocarbonatation apparaît successivement dans les flacons 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Au bout de 2 heures d'action, 1, 2, 3 sont sensiblement de même teinte; la coloration diminue progressivement d'intensité dans les essais 4, 5, 6, ce qui indique un ralentissement de la sulfocarbonatation.

Seul, le xanthogénate de 3 est soluble dans une lessive alcaline sans reste après 2 heures, 4 est soluble après 2 h. 30;

2 après 2 h. 45, 5 après 3 h. 15, 6 après 3 h. 45, 1 après 4 h. 30. Il résulte que pour obtenir une sulfocarbonatation rapide, donnant un xanthogénate entièrement soluble, il faut tremper avec une lessive de 17 % de teneur en NaOH.

MM. Rassow et Wadewitz (158), en sulfocarbonatant de l'alcali de cellulose à base de coton, observèrent aussi que des lessives trop concentrées ou trop faibles provoquaient des sulfocarbonatations incomplètes et lentes. Ils trempèrent pendant 2 heures, à 20° des échantillons de 1 gr de coton dans des solutions à 16, 18, 21, 25, 30, 35 et 40 % de teneur en NaOH. Au bout de ce temps, le coton alcalinisé fut libéré de l'excès de soude et pressé pour obtenir dans chaque cas 3 grammes d'alcali de cellulose. Les différents alcalis de cellulose furent mis à sulfocarbonater à 20°, après déchiquetage, avec 0,6 cm³ de CS²; l'action fut poursuivie pendant 6 heures.

A ce moment, les essais 1, 2 et 3 correspondant aux concentrations de lessives 16, 18 et 21 % de NaOH, présentaient une couleur jaune que possèdent normalement les produits de sulfocarbonatation ordinaires.

Dans les essais 4, 5, 6, 7, correspondant aux concentrations 25, 30, 35 et 40 %, la couleur allait vers le jaune clair; cet affaiblissement du ton indique une réduction de la vitesse de réaction. L'essai 1 ne donnait pas une dissolution claire et homogène, avec 100 cm³ de lessive à 4 %, il restait des parties non dissoutes, ce qui indique que la concentration de la lessive (16 % NaOH) n'est pas suffisante pour alcaliniser complètement le coton lors de la mercerisation. Les échantillons 2, 3, 4, donnaient une dissolution facile et bonne, tandis que 5, 6, 7 donnaient des produits insolubles en proportion croissante.

Pour expliquer cette dernière constatation, ces auteurs laissèrent du CS² avec des solutions sodiques, il se formait progressivement un liquide jaune rouge qui contenait des sels de l'acide trithiocarbonique, de l'acide carbonique et autres combinaisons. La formation de ces produits est dépendante de la concentration de l'alcali, comme il en résulte des expériences suivantes :

Trois ballons *a*, *b* et *c* reçoivent :

- a*) 10 cm³ de lessive à 8 % de NaOH
- b*) 10 cm³ de lessive à 21 % de NaOH
- c*) 10 cm³ de lessive à 40 % de NaOH

A chacun, on ajoute 4 gouttes de CS², on bouche et on agite.

La lessive à 8 % commence presque instantanément à réagir avec CS², produisant une coloration jaune clair.

Avec la lessive à 21 % la coloration jaune vient progressivement.

Après 24 heures, on constate que dans :

- a*) Tout le CS² est utilisé,
- b*) Il reste encore des gouttelettes de CS²,
- c*) Presque toute la quantité de CS² existe encore.

En conséquence, des solutions étendues d'alcali réagissent plus rapidement et plus parfaitement avec CS² que des solutions concentrées. Il s'ensuit qu'une certaine quantité d'eau est nécessaire pour la formation des combinaisons entre CS² et NaOH. On comprend donc que les essais 5, 6, 7, dont la cellulose a été mercerisée par des lessives alcalines fortes, réagissent lentement avec CS². Il en est de même pour nos essais 4 et 5.

Dans un alcali de cellulose on peut supposer que la soude existe :

1° Sous la forme d'une combinaison bien déterminée avec la cellulose,

2° A l'état adsorbé et absorbé.

Dans le premier cas, la combinaison soude-cellulose résulte du phénomène de mercerisation qui se manifeste par un gonflement suivi d'un changement de l'état colloïdal. La mercerisation n'a lieu qu'à un certain minimum de concentration des lessives en teneur d'hydroxyde de sodium ; le gonflement maximum de la cellulose correspond à certaines concentrations d'alcali qui donnent naissance à l'alcali de cellulose de formule (C⁶H¹⁰O⁵)².NaOH (159). La soude adsorbée doit être considérée comme celle fixée par des lessives de concentrations élevées sur l'alcali de cellulose (C⁶H¹⁰O⁵)².NaOH, pour l'amener à la formule C⁶H¹⁰O⁵.NaOH (160). La mercerisation et

l'adsorption se superposent. La soude d'adsorption est celle contenue dans la lessive non exprimée.

Avec la pâte de papier utilisée et à 20°, le gonflement maximum correspond à une solution de 12 % environ de teneur en hydroxyde de sodium, ce qui indique que cette solution est capable de donner un alcali de cellulose de formule $(C^6H^{10}O^5)^2$. NaOH. Cet alcali de cellulose peut prendre naissance dans tous nos essais, donc la mauvaise sulfocarbonatation de 1 et 2 n'a pas pour cause une alcalinisation incomplète.

La coloration jaune, indiquant le début de la sulfocarbonatation s'est fait apercevoir en premier sur 1 et ensuite sur 2 mais en rapprochant cette constatation des observations faites par MM. Rassow et Wadewitz sur la coloration jaune prenant naissance rapidement dans les solutions alcalines faibles en présence de CS^2 , nous pensons que l'apparition de la coloration est peut-être due à l'action du CS^2 sur la soude libre de l'alcali de cellulose. En trempant avec une faible lessive sodique une partie du CS^2 se trouve perdue car il se forme principalement du trithiocarbonate de soude :



Dans les alcalis de cellulose, il se trouve au moins de 30 à 35 grammes de soude libre qui pourrait utiliser, pour une action complète avec le CS^2 , de 25 à 30 grammes et même plus de ce dernier, mais la réaction n'a certainement pas le temps de se produire en totalité car l'alcali de cellulose se sulfocarbonate bien que lentement.

Pour éviter les pertes de CS^2 , il faut employer des lessives de trempage de 17 % en NaOH, donnant le maximum de rapidité à la sulfocarbonatation pour le minimum de perte de CS^2 .

MM. Lottermoser et Radestock (161) trouvent que les alcalis de cellulose obtenus avec des lessives de soude plus fortes que 25 % nécessitent un temps de sulfocarbonatation de 12 à 24 heures au lieu de 7 heures, temps qui leur était nécessaire pour obtenir une bonne sulfocarbonatation dans les conditions normales, c'est-à-dire avec un trempage effectué avec une lessive de 17 à 18 % de teneur en NaOH.

B. — INFLUENCE DE CONCENTRATION DES LESSIVES
DE TREMPAGE SUR LA RAPIDITÉ DE MATURATION
DE L'ALCALI DE CELLULOSE

MM. Rassow et Wadewitz (162) ont mentionné une méthode de contrôle de la maturation de l'alcali de cellulose :

De l'alcali de cellulose placé dans un ballon après être recouvert de toluène, se colore en jaune par chauffage; par ce traitement préconisé de même par Schwalbe (163) et Heuser (164), l'alcali de cellulose se déshydrate et se colore; une coloration uniforme est un critérium de sécheresse, car une légère humidification par une goutte d'eau provoque une décoloration de l'endroit humecté.

A différents âges, l'alcali de cellulose donne des colorations à tons variés, comme on le constate dans le tableau établi par Rassow et Wadewitz.

Essai	Age de l'alcali de cellulose en heures	Tons et colorations
1	0	Jaune clair.
2	24	Jaune foncé sale.
3	72	Brun clair.
4	96	Brun.

Le ton initial est régulièrement le même pour des alcalis de cellulose préparés dans de mêmes conditions. Des lessives de trempage de différentes concentrations donnent des tons initiaux quelque peu différents : jaune foncé pour les concentrations faibles jusqu'à 12 % environ, jaune clair pour les concentrations plus fortes. On sait que les lessives de forces différentes fixent des quantités variables de NaOH sur la cellulose; nous avons évité cet ennui en préparant des alcalis de cellulose avec la quantité de soude nécessaire, présentée à des concentrations différentes; nous avons obtenu des produits dont

les colorations, par chauffage avec le toluène, sont peu différentes.

Cinq flacons contenant chacun 100 gr de cellulose râpée à 5,21 % d'humidité reçoivent respectivement :

1. — 500 gr de lessive de soude à 10 % chambrée à 20°
2. — 333,3 gr de lessive de soude à 15 % chambrée à 20°
3. — 250 gr de lessive de soude à 20 % chambrée à 20°
4. — 200 gr de lessive de soude à 25 % chambrée à 20°
5. — 166,7 gr de lessive de soude à 30 % chambrée à 20°

Les flacons sont bouchés et mis en mouvement pendant 30 minutes à 20°. Ensuite nous avons fait des prélèvements de :

- 12 grammes dans le flacon de l'essai 1
- 8,66 grammes dans le flacon de l'essai 2
- 7 grammes dans le flacon de l'essai 3
- 6 grammes dans le flacon de l'essai 4
- 5,33 grammes dans le flacon de l'essai 5

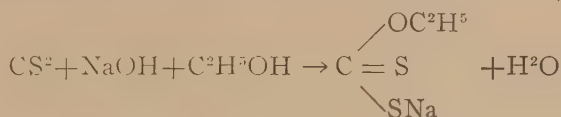
Ces divers prélèvements ont l'avantage de renfermer tous des mêmes poids de cellulose initiale et de soude. Traités par une même quantité de toluène bouillant, ils ne donnent que de légères différenciations de couleur. En répétant périodiquement ce traitement au cours de la maturation des alcalis de cellulose, nous avons observé que le ton devient plus rapidement jaune brun et brun, successivement dans les échantillons 5, 4, 3, 2, 1. Ceci nous permet de dire que les alcalis de cellulose mûrissent d'autant plus vite qu'ils proviennent de l'action de lessives plus concentrées.

CHAPITRE VII

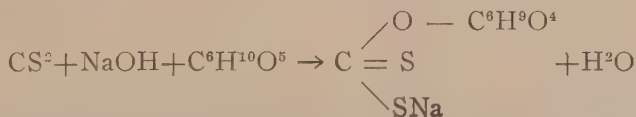
Maturation de la viscose de cellulose

L'alcali de cellulose mûri donne, par réaction avec du sulfure de carbone, un xanthogénate de soude et de cellulose, soluble dans l'alcali dilué.

L'alcool éthylique peut donner un alcoolate de soude : C^2H^5ONa qui, par réaction avec du CS^2 forme un xanthogénate de soude soluble :

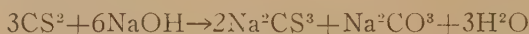


Or, la cellulose est considérée comme un alcool triatomique rapporté à la formule élémentaire $C^6H^{10}O^5$ soit donc $C^6H^7O^2(OH)^3$ et par analogie, elle engendre en premier avec la soude un alcali de cellulose dont la formule n'est pas établie avec certitude quant au rapport soude : cellulose. Les avis sont partagés entre une cellulose monosodique et une cellulose demisodique, mais il est probable que l'alcali de cellulose change de composition suivant la possibilité qu'a la soude de toucher les groupements alcooliques. Quoi qu'il en soit, admettons pour notre exposé que l'alcoolate $C^6H^9O^4.ONa$ prend naissance ; il va réagir avec CS^2 , donnant le xanthogénate de soude et de cellulose :



Le xanthogénate $C^6H^9O^4.OCS^2Na$ dissous dans une faible lessive alcaline donne la viscose de cellulose.

A côté de la réaction principale, donnant le xanthogénate de soude et de cellulose, d'autres réactions secondaires, non désirées, s'accomplissent entre CS^2 et NaOH que le mélange réactionnel contient toujours en excès lors de la sulfocarbonatation; naissent, en particulier, du trithiocarbonate et du carbonate de soude :



On peut réduire, sans la supprimer, la formation de ces produits secondaires par emploi judicieux de réactifs présentés en quantités et sous des concentrations bien étudiées.

La molécule élémentaire de cellulose : $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^2(\text{OH})^3$ renfermant trois groupes OH , un groupe primaire en 6, deux groupes secondaires en 2 et 3, on peut supposer que trois groupes thioxanthogéniques peuvent se fixer sur une même molécule. Une telle sulfocarbonatation poussée à l'extrême réclamerait une quantité énorme de CS^2 .

Pratiquement, la cellulose ne donne, avec une lessive alcaline, qu'une cellulose monosodique au maximum, ce qui indique qu'au plus un seul groupe thioxanthogénique sera fixé sur une molécule de cellulose; 100 kilogrammes d'alpha-cellulose demandent donc théoriquement environ 47 kg de CS^2 pour leur sulfocarbonatation.

Industriellement, il faut beaucoup moins : de 30 à 35 kg par 100 kg de cellulose ordinaire (au sulfite). Ceci provient du fait que la cellulose n'est pas chimiquement pure et aussi de ce que la sulfocarbonatation ne suit pas les proportions stoechiométriques.

Dans l'étude de la cellulose, nous avons vu que les groupes (OH) ne sont pas sur un même plan, mais soit au-dessus, soit au-dessous de celui-ci; si l'on considère donc, dans une cellulose normalement blanchie mais non dégradée, la gaine des chaînes micellaires, entourant chaque cristallite, on conçoit qu'il n'y a environ que 50 % des groupes hydroxyles de ces chaînes qui se trouvent à la surface extérieure et sont les seuls accessibles aux réactifs qui ne peuvent toucher que difficilement les groupes (OH) de l'intérieur de la micelle; ceci explique que les proportions de réactifs ne sont pas nécessairement

celles stoechiométriques et qu'elles peuvent varier avec l'état chimique et physique de la cellulose qui permet une pénétration plus ou moins facile aux réactifs et par là, la mise en contact avec plus ou moins d'hydroxyles libres.

Dans l'alcalinisation et surtout lors de la sulfocarbonatation de la cellulose, il faut éviter, autant que faire se peut, de scinder les chaînes micellaires, car les tronçons, lors de la régénération, ne reconstituent pas les chaînes micellaires initiales; celles-ci ne peuvent être refaites que par le sthénosage qui opère une soudure par intercalation des groupes méthyléniques $\text{—O—CH}_2\text{—O—}$ (165).

Mais d'un autre côté, s'il faut éviter de détruire les ponts d'oxygène des chaînes micellaires, il est nécessaire de s'attacher à dissocier ces dernières. Les chaînes micellaires libres et non rompues permettront aux réactifs de toucher les (OH), ce qui facilitera les réactions d'éthérification et de sulfocarbonatation; les éléments ainsi séparés pourront se ressouder lors de la régénération pour donner un composé ayant gardé les propriétés du produit initial (166). Cette remarque montre la nécessité de la maturation de l'alcali de cellulose qui provoque une dépolymérisation de la cellulose.

Avec une cellulose bien dépolymérisée, dans laquelle les chaînes micellaires sont dissociées sans être brisées, les réactions seront superficielles et non permutoïdes. Une réaction est dite permutoïde quand le réactif pénètre dans la micelle même (167), là, celui-ci pourra transformer, dans une phase homogène le réseau continu des cristallites cellulosiques en réseaux continus de cristallites du dérivé, ou dans une phase hétérogène une partie des cristallites cellulosiques en cristallites du dérivé, cristallites cellulosiques et cristallites du dérivé coexistant (168). Cette réaction, permutoïde homogène ou hétérogène ne provoque pas nécessairement la scission de la chaîne cellulosique, quoique cette éventualité se réalise plus facilement que dans le cas de réaction superficielle (169).

L'étude de la composition du xanthogénate double de soude et de cellulose, de la viscose et de sa maturation a donné lieu à de trop nombreux travaux pour que nous puissions les analyser tous ici; nous nous contenterons de citer les principaux

auteurs et de tirer les idées qui nous semblent les plus judicieuses.

Nous avons classé les principaux travaux par ordre chronologique :

1923. — Rassow et Wadewitz (170). — Wolffenstein et Oeser (171).

1924. — R. O. Hertzog et R. Gaebel (172).

1925. — Kita, Tomihisa et Iwasaki (173).

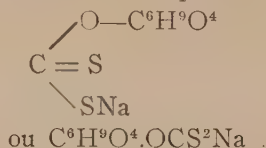
1926. — E. Heuser et Schuster (174), E. Berl et J. Bitter (175), D'Ans et Jaeger (176), M. Numa (177), Masahura Numa (178), E. Berl et A. Lange (179).

1927. — Rud Bernhardt (180), K.-A. Atsuki, J. Takagi et F. Ohta (181), Tagayoski Mukoyama (182), Katsumoto Atsuki (183).

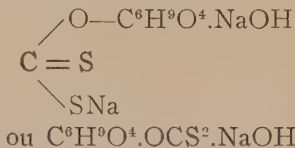
1928. — Th. Lieser (184), J. Fraenkel (185), O. Faust (186).

1929. — Th. Lieser (187), Kita et coll. (188), Kita et coll. (189), T. Nakashima (190), O. Faust (191), G. Kita et R. Tomihisa (192).

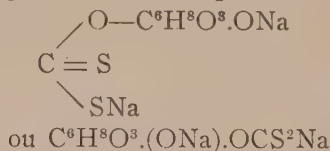
Suivant Cross et Bevan (193) le xanthogénate primaire de soude et de cellulose aurait la composition suivante :



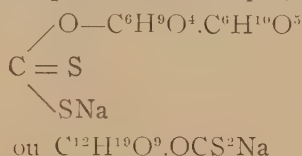
Avec un excès d'alcali il donnerait le composé alcalin :



MM. Ost, Westhoff et Gëssner (194), en 1911, pensent que le xanthogénate primaire suivant prend naissance :

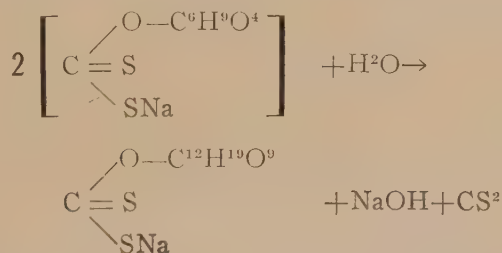


M. Th. Lieser (195) en 1928, pense avoir démontré que le xanthogénate primaire possède, à l'état pur, la formule :

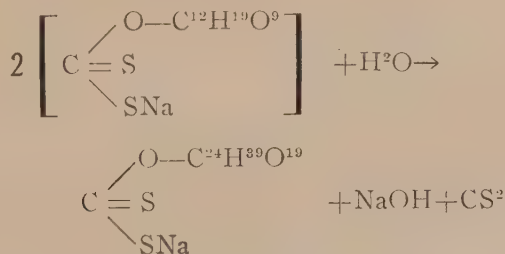


Au cours de la maturation de la viscose de cellulose, le xanthogénate subit une décomposition hydrolytique provoquant une polymérisation du complexe cellulosique, dépolymérisé par l'action de la soude.

D'après Cross et Bevan, cités plus haut, par maturation de la viscose, le xanthogénate se polymériserait de la façon suivante : le produit primaire en C^6 , $\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^4.\text{OCS}^2\text{Na}$ deviendrait, par condensation et hydrolyse, un produit en C^{12} :



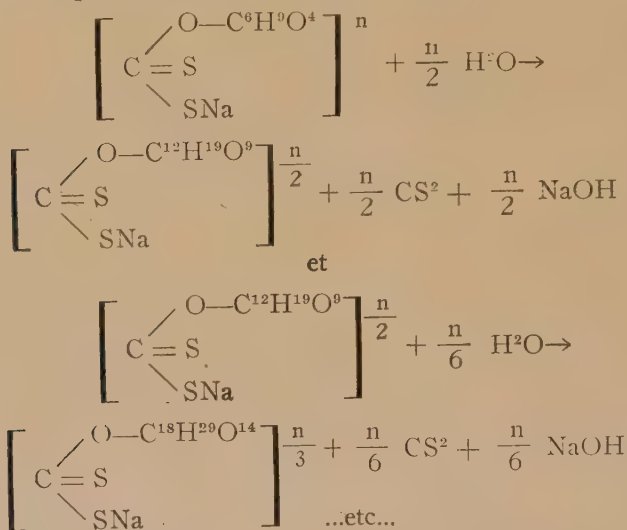
Ce produit en C^{12} pourrait, par exemple se transformer en un produit en C^{24} :



On obtiendrait, lors de la maturation, successivement, les xanthogénates en C^6 , C^{12} , C^{18} , C^{24} , C^{30} , C^6n .

Ces auteurs voient dans la maturation une reconstruction

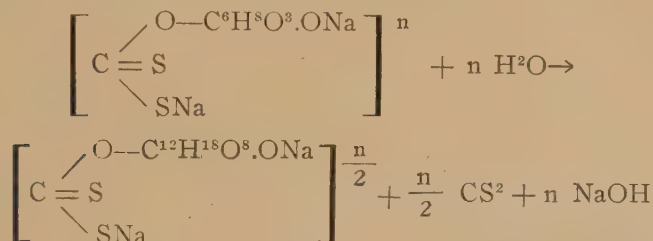
progressive de la molécule de cellulose qui aurait été partiellement hydrolysée par le traitement alcalin (196), mais certainement, comme le supposent MM. Ost, Westhoff et Gessner (197), le résidu de cellulose ne se condense qu'apparemment par hydrolyse progressive et, dans le composé, la molécule de cellulose reste inchangée, elle se sépare seulement de plus en plus des groupes OCS^2Na qui donnent NaOH et CS^2 . Tout se passerait, par exemple, de la façon suivante :



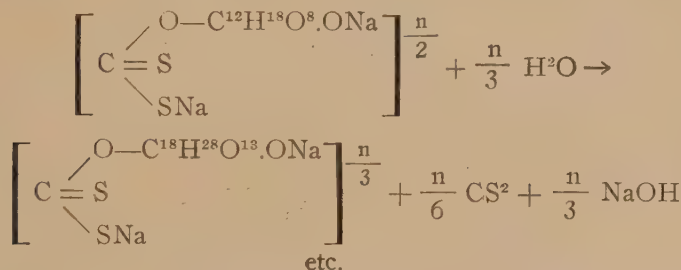
On obtiendrait successivement les xanthogénates :

1. — $\left[\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^4.\text{OCS}^2\text{Na} \right]^n$
2. — $\left[\text{C}^{12}\text{H}^{19}\text{O}^9.\text{OCS}^2\text{Na} \right]^{\frac{n}{2}}$
3. — $\left[\text{C}^{18}\text{H}^{29}\text{O}^{14}.\text{OCS}^2\text{Na} \right]^{\frac{n}{3}}$
4. — $\left[\text{C}^{24}\text{H}^{39}\text{O}^{19}.\text{OCS}^2\text{Na} \right]^{\frac{n}{4}}$
5. — $\left[\text{C}^{30}\text{H}^{49}\text{O}^{24}.\text{OCS}^2\text{Na} \right]^{\frac{n}{5}}$
6. — $\left[\text{C}^{36}\text{H}^{59}\text{O}^{29}.\text{OCS}^2\text{Na} \right]^{\frac{n}{6}}$

Mais si, comme le supposent MM. Ost, Westhoff et Gessner (198) un autre xanthogénate en C^6 : $C^6H^8O^3(ONa)OCS^2Na$ prend naissance, il sera la base d'une autre série de xanthogénates qui se formeront par hydrolyse.



Ce xanthogénate C^{12} peut, à son tour, engendrer un dérivé en C^{18} :

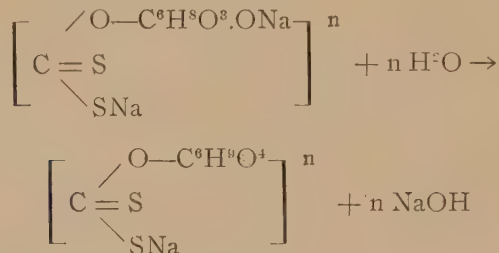


Prendraient successivement naissance les xanthogénates :

1. — $\left[C^6H^8O^3(ONa).OCS^2Na \right]^n$
2. — $\left[C^{12}H^{18}O^8(ONa).OCS^2Na \right]^{\frac{n}{2}}$
3. — $\left[C^{18}H^{28}O^{13}(ONa).OCS^2Na \right]^{\frac{n}{3}}$
4. — $\left[C^{24}H^{38}O^{18}(ONa).OCS^2Na \right]^{\frac{n}{4}}$
5. — $\left[C^{30}H^{48}O^{23}(ONa).OCS^2Na \right]^{\frac{n}{5}}$
6. — $\left[C^{36}H^{58}O^{28}(ONa).OCS^2Na \right]^{\frac{n}{6}}$

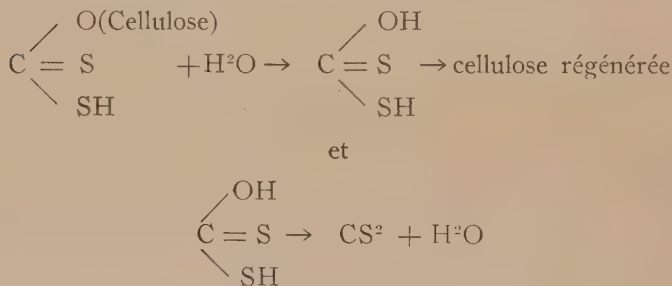
Dans ce cas la polymérisation se ferait par départ des groupes ONa et OCS^2Na qui donneraient CS^2 et NaOH .

Ces xanthogénates du second groupe peuvent d'ailleurs passer dans le premier groupe par hydrolyse provoquant le départ du groupe ONa; par exemple :



La viscose est utilisée, ordinairement, quand son xanthogénate est en C^{24} ; en C^{80} , C^{86} le xanthogénate se coagule par autorégénération, il ne peut plus être remis en solution tandis qu'en C^{24} il est possible de le remettre en solution après l'avoir précipité par addition de sel.

MM. Berl, Lange et Bitter (199) donnent une autre explication à la maturation de la viscose : le xanthogénate en se saponifiant formerait de la cellulose régénérée :



La cellulose régénérée serait maintenue en solution colloïdale dans le xanthogénate non encore altéré.

Il est à remarquer que la stabilité du xanthogénate croît quand il est en contact d'un excès de soude; l'hydrolyse du xanthogénate est rapide dans l'eau, la vitesse de décomposi-

tion décroît quand croît la concentration des lessives sodiques de dissolution.

D'après ces auteurs, une viscose mûrie serait donc formée de deux colloïdes : le xanthogénate de cellulose et la cellulose régénérée. La quantité de cette dernière serait d'autant plus forte que la maturation serait plus avancée.

Une observation faite par J. Fraenkel (200) parle en faveur de cette façon de voir : à de la viscose non mûrie est ajoutée de la cellulose broyée très finement provenant d'un xanthogénate régénéré, dans une viscose, par un acide minéral. Le mélange se comporte comme une viscose parfaitement mûrie.

Une autre théorie de la maturation a été mise en avant (201), elle semble plus conforme aux faits : les réactifs attaquent les micelles cellulosiques dans la mesure où les groupes (OH) sont accessibles à ceux-ci. La xanthogénéation est donc plus ou moins complète selon l'état chimique et physique de la cellulose; certainement cette xanthogénéation est aussi conditionnée par d'autres facteurs : la concentration de l'alcali, la proportion de CS^2 , la durée de sulfocarbonatation, la température d'action, etc.

De plus, comme nous l'avons déjà dit, la cellulose renferme trois groupes (OH), un primaire en 6, deux secondaires en 2 et 3, ce qui permet de supposer que trois groupes thio-xanthogéniques peuvent se fixer sur une même molécule de cellulose; le composé obtenu ordinairement n'est pas homogène bien qu'il corresponde apparemment à un monoxanthogénate : il n'a probablement pas la même composition dans toutes les chaînes ou éléments de micelle cellulorique; en outre, les différents xanthogénates possibles qui correspondent aux trois groupes (OH) en position 2-3-6 n'ont vraisemblablement pas la même stabilité; les groupes xanthogéniques en position 3 et 6 sont plus facilement enlevés que celui en position 2 où la xanthogénéation se fait de préférence, suivant M. T. Lieser (202).

Ce xanthogénate normal en position 2 est aussi hydrolysable et, de ce fait, des groupes xanthogéniques se trouvent

enlevés dans la micelle cellulosique, ce qui provoque une diminution de la solubilité jusqu'à l'insolubilisation totale de la cellulose.

Dans une viscose mûrie, il n'y aurait pas de cellulose régénérée mais une cellulose partiellement xanthogénée dont la solubilité serait fonction du nombre de groupes xanthogéniques présents.

Lors de la sulfocarbonatation naissent simultanément, comme nous l'avons déjà dit, un xanthogénate, du thiocarbonate de soude et du carbonate de soude par action de l'excès de CS^2 sur la soude libre. Suivant MM. Kita et Tomihisa (203), le xanthogénate est moins stable que les produits secondaires, de sorte que le xanthogénate, formé en premier lieu, se décompose jusqu'à ce qu'il y ait équilibre entre le xanthogénate, le carbonate et le thiocarbonate sodiques, c'est-à-dire jusqu'à ce que toute la soude soit utilisée et que le xanthogénate soit régénéré par les sels qui ont pris naissance.

Suivant ces auteurs, la coagulation du xanthogénate ne dépend pas de sa composition, mais elle est occasionnée par la disparition de la soude libre; de leurs essais, il découle qu'un xanthogénate, même riche en soude combinée, se coagule s'il n'est pas en présence d'un alcali non combiné.

Les chercheurs ne sont pas d'accord sur la quantité de CS^2 à employer; la raison réside peut-être dans le fait que des celluloses différentes sont xanthogénées différemment et ne donnent pas de produits initiaux comparables.

Suivant Cross et Bevan (204), le xanthogénate de cellulose prendrait naissance par réaction entre CS^2 , NaOH et $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ dans les proportions $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 : \text{CS}^2 : \text{NaOH}$; il faudrait donc environ 47 % de CS^2 pour former l'éther dithiocarbonique de la cellulose.

MM. Heuser et Schuster (205) pensent que le produit primaire résulte de l'action : $2\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 : \text{CS}^2 : \text{NaOH}$, donc environ 23,5 % de CS^2 sont nécessaires théoriquement; mais pratiquement, le produit obtenu avec une telle quantité de CS^2 ne serait ni homogène ni stable.

M. Numa (206) indique que la proportion de CS^2 peut varier entre 46 et 75 % mais qu'il est préférable d'employer 50 pour cent.

MM. Berl et Bitter (207) ont constaté que, pratiquement, il ne faut que de 30 à 35 % de CS^2 , la limite inférieure serait 26 % et donnerait encore un produit soluble dans NaOH .

D'après M. Lilienfeld (208), on peut réduire la proportion de CS^2 jusqu'à 1/6 de molécule de CS^2 pour 1 molécule de $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ (8 % de CS^2 environ), en opérant entre 0° et -25° . Cette découverte permettrait d'obtenir directement une solution prête à être filée, car la composition de son xanthogénate serait rapprochée de celle d'un xanthogénate obtenu par maturation d'une viscose.

Propriétés de la viscose de cellulose

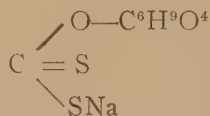
Le xanthogénate double de cellulose et de soude à l'état brut, avant dissolution, est coloré en jaune plus ou moins sombre par les produits secondaires de réaction. La viscose est un liquide visqueux, d'une couleur jaune rougeâtre. Ces produits, comme d'ailleurs l'alcali de cellulose, possèdent des odeurs spécifiques, difficiles à définir, mais très connues des viscosiers, elles se modifient au cours du vieillissement.

Le xanthate solide peut être extrait de sa dissolution par régénération à l'aide d'alcool ou de solutions salines saturées (chlorure de sodium, chlorhydrate d'ammoniaque, etc.).

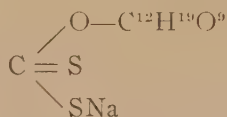
De la viscose en masse, chauffée, coagule, donnant un produit insoluble qui, purifié, porte le nom de « viscoïde » ; desséchée après étendage, elle donne une pellicule de cellulose régénérée. Le xanthate solide peut être, de même, obtenu par précipitation du xanthogénate par les acides minéraux.

Stearn (209) qui, en 1903, a attiré l'attention sur la nécessité de la maturation de l'alcali de cellulose, a également indiqué que le xanthogénate double de cellulose et de soude

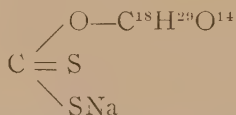
donnait, successivement, au cours de la maturation de la vis-
cose, les produits :



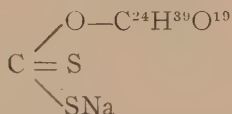
soluble dans l'eau pure, les lessives sodiques, les solutions sa-
lines faibles et les acides faibles.



soluble dans l'eau pure et les lessives sodiques mais se coa-
gule dans les solutions salines.

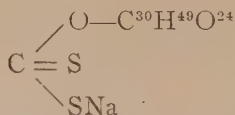


coagule dans les solutions de plus en plus diluées, prêt pour
la filature.



soluble dans la soude à 1 %, mais insoluble dans l'eau.

et enfin :



qui se coagule spontanément.

CHAPITRE VIII

**Examen pratique succinct de la fabrication
de la soie viscosa**

1. LA CELLULOSE

La cellulose couramment employée pour la fabrication de la soie viscosa est une pâte de bois au bisulfite, blanchie. Elle est livrée par de très grosses firmes, qui, avec l'aide de spécialistes expérimentés, sont arrivées à mettre au point une fabrication régulière, donnant un produit à composition homogène. Cette condition est essentielle, car nous avons montré que des celluloses différentes dans leurs propriétés physiques et chimiques n'engendraient pas des produits finis aux mêmes caractéristiques. Une même marque de pâte de bois, traitée industriellement d'une façon toujours strictement la même, ne provoquera pas de modifications sensibles dans les caractéristiques des soies produites.

Nous pensons que, même par emploi d'une marque de cellulose bien définie, à chaque usine, suivant son lieu et son genre d'installation, correspond une méthode propre de travail qui ne peut être déterminée que par l'observation des qualités des produits finis. Lorsqu'une méthode est fixée pour une installation et pour une marque de cellulose, il faut s'attacher

à éviter les modifications, ce qui n'est déjà pas si facile. Si une usine, en cours de production, désire changer la provenance de sa cellulose, elle ne devra le faire qu'après une étude approfondie dans son laboratoire d'essais et lorsque toutes les températures et concentrations optima seront déterminées avec certitude.

Pour la mise au point finale, il faut éviter de modifier à la fois plusieurs facteurs influents, la pratique réservant quelquefois, dans ce cas, des surprises fort désagréables.

2. CONDITIONNEMENT

Ordinairement, la pâte de bois est livrée aux usines sous forme de feuilles rectangulaires qu'il est quelquefois nécessaire de rogner au massicot pour les amener aux dimensions des presses trempées. Il va sans dire qu'il faut s'attacher à éviter ces pertes de matière, ceci est une question d'entente entre utilisateur et fournisseur, sur les dimensions des feuilles.

A notre connaissance, la pâte de bois est toujours conditionnée avant trempage; ce conditionnement a pour but d'abaisser et d'uniformiser l'humidité de la cellulose. Nos essais ne nous ont pas montré l'utilité de ce conditionnement. Nous avons, en effet, vu que des pourcentages différents d'eau dans les pâtes de bois ne modifiaient pas de façon sensible la marche des viscosités engendrées. Un conditionnement de durée et à températures variables provoque, au contraire, des modifications des viscosités initiales, minima et maxima et de la marche de la maturation.

Nous pensons que le conditionnement n'est pas nécessaire et que les avantages qu'il apporte ne sont pas compensés par les frais qu'il occasionne; le trempage des pâtes brutes, simplement détassées quelques jours avant l'utilisation, est certainement suffisant. Si le conditionnement est pratiqué, la cellulose doit être traitée pendant toujours le même temps, aux mêmes températures et degré hygrométrique, pour éviter des dislocations moléculaires différentes.

3. TREMPAGE

Le trempage a lieu ordinairement dans une presse trempieuse. Cet appareil est essentiellement constitué d'un bac de forme oblongue dans lequel peut se déplacer, dans le sens de la longueur, un plateau presseur vertical. Les feuilles de pâte de bois sont placées verticalement entre des plateaux creux faits de tôles perforées; la solution alcaline pourra ainsi s'écouler aisément lors du pressage.

Pour une bonne opération, il est nécessaire de répartir régulièrement les feuilles entre les plateaux, de faire arriver lentement la solution sodique pour éviter de déplacer les feuilles, laisser tremper le temps voulu, ne pas évacuer trop rapidement la lessive alcaline et presser régulièrement jusqu'au grade d'expression désiré.

Cette opération, si simple en apparence, a une action profonde sur la viscose. Nous avons vu que des durées et températures de trempage et pressage différentes provoquent des modifications sensibles sur les viscosités initiales, minima, maxima, et sur la vitesse de maturation.

Nos essais nous ont appris qu'une durée de trempage de 10 à 15 minutes est largement suffisante pour obtenir une alcalinisation complète de la cellulose; il est donc inutile de tremper 1 à 2 heures comme cela se produit presque toujours. Cette augmentation de la durée de trempage modifie le gonflement, la quantité de cellulose solubilisée et de soude liée, ce qui entraîne des variations très sensibles dans la façon de se comporter des viscoses, il est donc incontestablement plus avantageux de tremper moins longtemps, ce qui contribuera à obtenir une bonne homogénéité dans les caractéristiques des soies produites, et à libérer plus rapidement le matériel.

4. DÉCHIQUETAGE

Industriellement, le déchiquetage s'opère dans des appareils susceptibles de varier de forme entre eux, mais dont le principe général est le suivant : dans une cuve dont la selle,

élargie au maximum, présente des aspérités dites « pointes de diamant », tournent des bras à profil hélicoïdal, portant des peignes dentés, qui sont amovibles comme la selle du fond.

La forme de la selle est telle que le produit soit bien serré et déchiqueté entre les peignes des bras et les pointes de diamant. L'appareil est fermé par un couvercle et est entouré d'une double enveloppe dans laquelle circule l'eau de réfrigération ou la saumure.

Le déchiquetage de la cellulose trempée est effectué avec changement périodique du sens de rotation des bras afin de faciliter l'opération; la vidange de l'alcali de cellulose déchiqueté s'opère soit par une porte latérale, soit par basculement de la cuve.

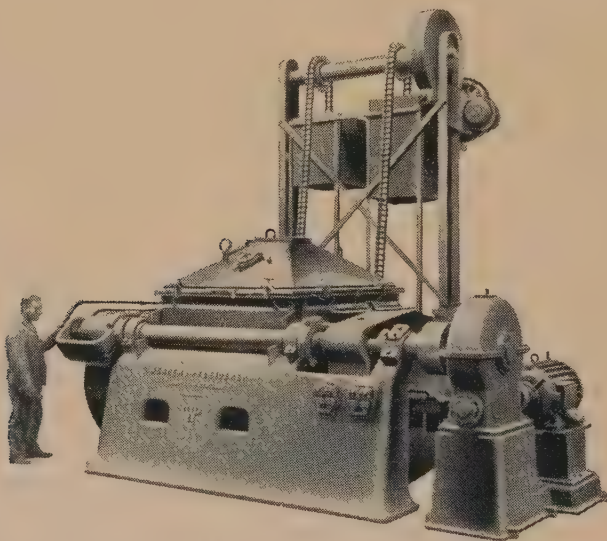


Fig. 51

Nous avons démontré que des déchiquetages différents amenaient de très profondes modifications dans la façon de se comporter des viscoses. Donc, il est de toute nécessité de déchiqueter toujours dans les mêmes conditions pendant le

même temps. La température de déchiquetage n'a pu être étudiée, mais il est plus que probable qu'elle joue un rôle de premier ordre sur la dépolymérisation de la cellulose. Les variations thermiques doivent être suivies avec un thermomètre enregistreur d'une justesse rigoureuse.

Il nous a souvent été permis de constater pratiquement des écarts entre la température enregistrée et la température réelle, ceci provient du fait que les appareils se dérèglent facilement, surtout s'ils vibrent avec les machines. Nous pensons qu'un seul thermomètre ne doit jamais exister uniquement car les écarts provenant d'un dérèglement ne sont visibles que lors d'un contrôle qui n'est effectué que rarement.

Deux enregistreurs, accrochés à des endroits différents donnent une sécurité de beaucoup plus grande; en effet, il serait vraiment bizarre qu'ils se dérèglent dans le même sens, de la même grandeur, au même moment. Ce double contrôle n'exclut d'ailleurs pas la surveillance des thermomètres quant à leur dérèglement.

Qu'il nous soit permis de dire que, pour toutes les opérations, le contrôle doit être effectué avec deux appareils enregistreurs. Ceux-ci doivent avoir leur tambour garni d'une feuille où la marche théorique du diagramme des variations de température est tracée d'un trait léger. Le conducteur de la machine pourra mieux se diriger; de plus, il serait utile d'encourager celui-ci par des primes aux bons diagrammes. Chaque appareil doit être fermé à clef, pour éviter des manipulations malhonnêtes.

A notre avis, il serait recommandable de créer dans chaque usine un service de thermométrie, rattaché au laboratoire principal; il aurait comme rôle la surveillance des enregistreurs de température et l'attribution des primes; il pourrait être confié aux ingénieurs de fabrication. Toute remarque, modification ou décision ferait l'objet d'un rapport à l'Ingénieur en chef et serait conservé aux archives.

Les producteurs doivent se tourner vers les régulateurs automatiques de température qui commandent l'arrivée de saumure réfrigérante dans les doubles enveloppes ainsi que vers les dispositifs automatiques produisant le renversement

de la marche du déchiquteur à périodes très régulières, donnant un travail impeccable.

5. CONDITIONNEMENT DE L'ALCALI DE CELLULOSE

La température et la durée de conditionnement de l'alcali de cellulose sont deux facteurs influents sur les propriétés essentielles des viscoses, donc, il est nécessaire de toujours agir pendant les mêmes temps et aux mêmes températures. Après déchiqutage, l'alcali de cellulose est versé, sans être tassé dans des récipients cylindriques ou parallépipédiques d'une contenance de 40 à 70 litres. L'alcali de cellulose doit toujours être enfermé dans un même nombre de boîtes pour une même quantité originale. Les caisses remplies sont portées dans la chambre de maturation; la température de cette dernière doit être très régulière, les régulateurs automatiques sont tout à fait indiqués. Le contrôle des variations thermiques doit être assuré par plusieurs enregistreurs placés en des endroits différents. La chaleur doit être uniformément répartie par une ouverture étudiée des volets d'arrivée d'air chaud.

Contrairement à ce que l'on peut supposer à première vue, il est impossible, en usine, de modifier, pour chaque alcali de cellulose, les température et durée de conditionnement; en effet, la chambre chaude renferme toujours plusieurs alcalis de cellulose provenant de différentes opérations, il est donc impossible de modifier la température pour un alcali de cellulose car la modification ferait ressentir ses effets sur tous les autres. Quant à la durée, un avancement ou un retardement provoque des perturbations profondes dans les horaires des opérations ultérieures; il peut s'ensuivre des maturations plus ou moins longues des viscoses avant utilisation en filature.

6. SULFOCARBONATATION

La sulfocarbonatation de l'alcali de cellulose s'opère dans des barattes. Ces appareils sont des tambours rotatifs de forme cylindrique, hexagonale ou octogonale; ils sont à double en-

veloppe afin d'obtenir facilement la température désirée, par circulation de réfrigérant.

Le CS^2 arrive dans la baratte par l'intermédiaire d'un jaugeur, mais quelquefois la précision de ce dernier n'est pas suffisante. L'appareil est entraîné mécaniquement dans un mouvement rotatif, il porte un regard permettant de juger de l'avancement de la sulfocarbonatation par les modifications de la couleur du xanthogénate.

Le contrôle des variations thermiques devrait être assuré par deux thermomètres enregistreurs qui commanderaient la circulation d'eau chaude ou d'eau froide. Nous le répétons encore une fois, toutes les températures pour toutes les opérations devraient être de réglage automatique.

Nous avons montré par nos essais que le mouvement d'agitation doit être régulier; l'entraînement par moteur électrique donne satisfaction. La durée de sulfocarbonatation doit être toujours la même, ainsi que la quantité de CS^2 , cette dernière observation présente à nos yeux une grande importance vu qu'elle régit spécialement les viscosités et la maturation des viscoses. Le vide sur la baratte doit toujours être strictement de même durée et sous une même dépression. Toutes ces questions semblent en elles-mêmes n'avoir pas une importance très grande, mais leurs actions s'additionnant, sinon se multipliant, jouent, sur le produit final, un rôle gros de conséquences.

7. MIXAGE

A la sortie de la baratte, le xanthogénate se présente sous la forme de boules orangées plus ou moins grosses. Le mixage a pour but de mettre le xanthogénate en dissolution dans une lessive alcaline. L'opération s'effectue dans un mixeur qui est essentiellement composé d'une cuve verticale ou horizontale dans laquelle tournent un ou plusieurs agitateurs puissants.

La dissolution est quelquefois facilitée par des palettes, fixées à la paroi intérieure, contrariant ainsi le mouvement tournant que prendrait la masse visqueuse, d'autres fois, par des arbres à palettes tournant en sens inverse ou encore

par une pompe à engrenages qui écrase entre les dents de ceux-ci les particules solides tout en créant un brassage à circulation continue. Le mixeur est à double paroi pour permettre de régler la température de dissolution par circulation de liquide réfrigérant.

Tout ce qui a été dit dans les opérations précédentes quant aux températures, agitation et durée est rigoureusement applicable au mixage. La façon d'ajouter la lessive alcaline doit être toujours la même ainsi que la quantité et la concentration de cette dernière.

8. MATURATION DE LA VISCOSE

A la sortie du mixeur, la viscose passe dans des filtres-presses où elle laisse sur les tissus filtrants la majeure partie des insolubles. Elle est ensuite envoyée dans de grandes tonnes métalliques placées dans la cave à viscose où une température régulière est entretenue. Ordinairement, une seconde filtration est faite après 24 heures de maturation et une troisième quelques heures avant utilisation en filature.

De ce fait, la viscose doit cheminer dans toute une suite de cuves, filtres et tuyauterie avant d'arriver dans la cuve d'envoi en filature. En cave, il faut employer une méthode de cheminement des viscoses telle que de vieilles viscoses restées dans les tuyauteries ou les cuves ne viennent pas se mélanger à de jeunes viscoses.

De plus, il faut s'attacher avec insistance à éviter les espaces morts dans les tuyauteries où peut s'accumuler de la viscose qui mûrit très fortement et qui, si elle se mélange, même en faible quantité, avec une viscose normale provoque une maturation trop poussée pour obtenir de bons résultats en filature.

Le contrôle des viscosités et de la filabilité n'a qu'un but : s'assurer que toutes les opérations ont été faites correctement ; effectivement, il est impossible d'agir en vue de modifier la viscosité et la filabilité d'une viscose du moment qu'on ne peut modifier la température de la cave ou de la portion de la cave où se trouve la viscose anormale, car les autres

solutions subiraient la même action due à la température. Quant au temps de maturation, il est impossible de le modifier, la viscose devant passer à son heure en filature.

9. FILATURE

La viscose mûrie arrive en filature par de gros collecteurs qui la répartissent régulièrement sur les métiers à filer. La distribution de la viscose est assurée par des pompes spécialement étudiées; à la sortie de la pompe, la viscose est filtrée à nouveau; elle l'est souvent, de plus, à l'entrée au métier. La viscose filtrée circule dans une canalisation en verre qui porte à son extrémité une filière. Le porte-filière est mobile, de sorte qu'on peut plonger la filière dans un bain coagulant ou l'en sortir. A l'entrée de la filière la viscose subit une dernière filtration.

La filière est formée d'une partie cylindrique terminée d'un côté par un fond plat dans lequel sont percés des trous très fins par lesquels la viscose s'écoulera, et de l'autre, par un rebord permettant de fixer la filière à sa monture.

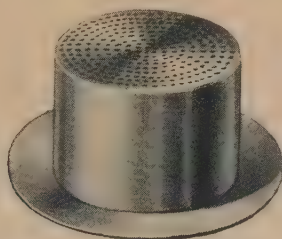


Fig. 52
Filière en métal

Lors du filage la filière est plongée dans un bain coagulant. Ordinairement, on file, à chaud ou à froid, dans un bain d'acide sulfurique concentré ou dilué, auquel sont additionnés des sels à effets particuliers tels que Na^2SO^4 , ZnSO^4 , etc., et du glucose, par exemple, qui a une action spécifique sur la régénération.

Dès que la viscosse sort par les trous des filières dans le bain coagulant elle régénère sa cellulose et donne autant de brins élémentaires qu'il y a de trous dans la filière. L'ensemble des brins forme le fil de soie qui passe en premier lieu sur un rouleau débiteur chargé d'entraîner le fil. Celui-ci descend ensuite, par l'intermédiaire d'un entonnoir spécial dans un pot centrifuge tournant à plusieurs milliers de tours à la minute.

Sous l'action de la force centrifuge, le fil est plaqué sur la paroi intérieure du pot; cette force centrifuge sollicite le fil qui quitte le rouleau débiteur. L'entonnoir a pour but de faire arriver le fil par le milieu du pot, de plus il est animé d'un mouvement de montée et de baisse, de sorte que le gâteau de soie qui se fait dans le pot centrifuge est enroulé régulièrement et sur toute la hauteur du pot.

Jusqu'au moment de quitter le rouleau débiteur, les brins élémentaires restent parallèles dans le fil, mais entre le rouleau débiteur et le pot centrifuge, ils se retordent sur eux-mêmes par suite du mouvement tournant du pot.

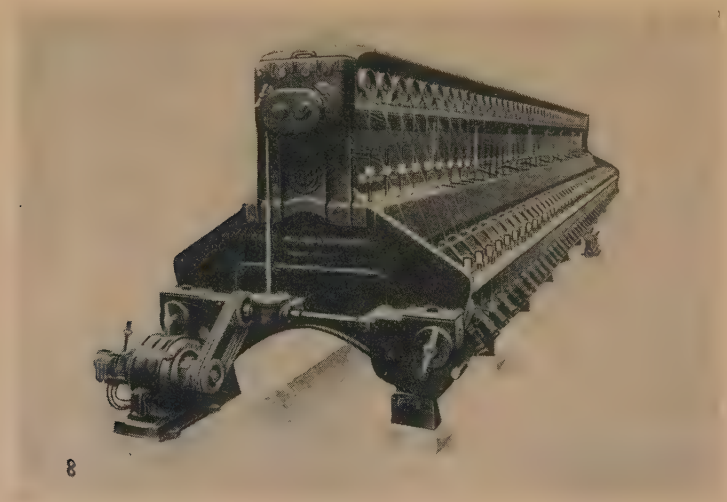


Fig. 53
Métier à filer

Après un certain temps, le gâteau est enlevé puis dévidé et mis en échevettes. Les échevettes sont lavées, désulfurées par passage dans un bain de sulfure de sodium ou d'ammonium, lavées à nouveau et séchées. Après séchage, les soies sont triées et classées suivant leurs qualités.

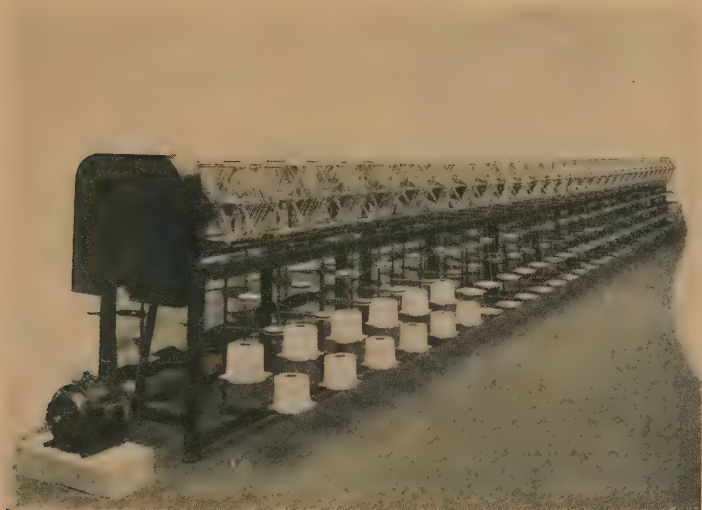


Fig. 54

Banc de dévidage des gâteaux

Au cours des dix dernières années, de gros efforts ont été faits pour abaisser le prix de revient de la soie artificielle; ils ont porté sur la matière première, les méthodes de travail et le matériel.

A. — LA CELLULOSE

En 1926, la Société Brown et C^o exposait, dans une demande de délivrance de brevet (210) une méthode permettant d'obtenir, en partant d'une pâte au sulfite avec 83 à 86 % d'alpha-cellulose, un produit qui en renfermerait 93 à 96 %.

On comprend immédiatement l'avantage d'une telle matière

première qui donnera finalement une meilleure soie et évitera les ennuis provoqués par les hémicelluloses dans les solutions de trempage.

Dans un même ordre d'idée est indiquée la cellulose native, blanchie par le procédé de MM. Marcel Kohler et W. Kaufmann (211).

B. — MÉTHODE DE TRAVAIL

a) *Trempage*

La Courtauld's Ltd Society (212) prépare l'alcali de cellulose de coton en trempant 100 parties de bourre de ce produit dans une lessive alcaline à 60 % de NaOH, à 65°, pendant 5 minutes. La matière humide est exprimée à 300 parties, ce qui donne un alcali de cellulose de composition : NaOH : 45 % ; H₂O : 23 % ; cellulose : 32 %.

Suivant cette Société, les pertes de cellulose sont minimales si la durée de trempage et de pressage est faible et si l'on évite l'accès de l'air.

Nous ne pensons pas que cette méthode pourrait être d'un emploi avantageux pour le trempage de la pâte de bois, d'ailleurs, à notre connaissance, elle n'est pas employée pour cette dernière matière. Un alcali de cellulose produit dans de telles conditions serait long à sulfocarbonater. Ce procédé est indiqué pour dépolymériser plus rapidement le coton qui est presque encore une cellulose native.

On n'a pas avantage à trop dépolymériser une pâte de bois car la soie produite est de moins bonne qualité quant à la ténacité en particulier ; au contraire, il faut dépolymériser le moins possible, juste pour mettre la cellulose en solution visqueuse.

M. Jardin (213) propose de préparer de l'alcali de cellulose avec la quantité de soude exactement déterminée pour le produire. En agissant ainsi, on évite le pressage ; par contre, les hémicelluloses restent dans le produit, mais par emploi d'une pâte à teneur fort élevée en alpha-cellulose, telle que celle faisant l'objet du brevet de la Société Brown et C^o cet ennui est grandement atténué.

D'ailleurs, le rôle néfaste des hémicelluloses a certainement été exagéré; on leur a reproché de ralentir fortement les filtrations et de baisser la ténacité de la soie, quand elles étaient en quantité élevée; or, nous indiquons, dans la troisième partie de notre travail que des viscoses mixtes composées d'autant de viscoses d'amidon que de viscoses de cellulose filtrent normalement et peuvent donner des ténacités égales à celles obtenues avec une viscoses de cellulose seule. L'amidon, comme les hémicelluloses qui sont des celluloses dépolymérisées ou peu condensées, est soluble dans les solutions alcalines, de sorte qu'il est comparable aux hémicelluloses.

Étant données les constatations ci-dessus, il semble qu'on ait exagéré les ennuis dus à leur présence dans la viscoses.

Pratiquement, il est constaté que plus un alcali de cellulose renferme d'hémicelluloses, moins la soie produite est tenace. Ceci n'est peut-être pas dû uniquement aux hémicelluloses, mais aussi à l'état général de dépolymérisation de la cellulose dont la quantité d'hémicelluloses est l'indice. Plus il y aura de cellulose solubilisée, par exemple, dans l'alcali de cellulose lors de sa maturation, moins la soie produite sera tenace, mais il faut attribuer cet état de chose à la forte dépolymérisation générale qui se remarque par l'accroissement de cellulose solubilisée. Certainement, une pâte de bois alcalinisée, dans laquelle les hémicelluloses provoquées par le trempage ne seraient pas éliminées donnera un alcali de cellulose qui se comportera déjà comme un produit mûri.

Dans un autre brevet (214) de Jardin, déjà cité, la cellulose est soumise à l'action simultanée du déchiquetage et du trempage avec la quantité de lessive nécessaire pour produire l'alcali de cellulose désiré.

Nous pensons que cette méthode est très applicable et qu'elle est susceptible de donner de bons résultats.

b) Maturation de l'alcali de cellulose

M. Adrien Pinel (215) propose de maintenir l'alcali de cellulose à 50°-60° durant 2 à 3 heures seulement, puis de

le refroidir et le sulfocarbonater, car ce traitement est suffisant pour provoquer le même effet qu'une maturation normale.

La Courtauld's Ltd Society (216) active la maturation de l'alcali de cellulose en facilitant l'oxydation de la cellulose, réaction d'ailleurs aisée en milieu alcalin. D'après le brevet la cellulose est imprégnée avec une lessive sodique de densité 1,2 renfermant une certaine portion de peroxyde, par exemple 2 kilogrammes de Na_2O^2 pour 200 kilogrammes de lessive; la maturation serait effectuée en 4 à 5 heures.

On obtiendrait de même une bonne maturation après 4 heures en faisant passer dans l'alcali de cellulose de l'air à 40°.

En agissant ainsi, il y a une forte formation d'oxycelluloses qui sont solubles dans les lessives caustiques en donnant des oxycellulosates alcalins, d'où perte de matière. Pour éviter cette perte, Herminghaus et Cie (217) font mûrir leur alcali de cellulose en présence de substances réductrices agissant comme antioxygène, le résultat est obtenu en trempant, par exemple 2 kilogrammes de pâte de cellulose dans 25 litres de lessive sodique à 18 % additionnée de 315 grammes de sulfite de soude cristallisé; on presse pour obtenir 6,2 kilogrammes d'alcali de cellulose qui est défibré, puis laissé à mûrir 80 heures à 22°. La formation d'oxycelluloses est ainsi évitée. Le manque d'oxygène ralentit peut-être l'action de la soude sur la cellulose, mais ne l'arrête pas, comme nous l'avons déjà vu.

Plus récemment, la soie de Châtillon (218) expose à nouveau que la maturation est due pour une large part à l'absorption d'oxygène.

L'oxydation de la cellulose peut être accélérée par la présence d'un catalyseur tel que du sulfate de fer ou du sulfate de nickel en faibles proportions (219).

c) *Sulfocarbonatation*

M. Nicolardot (220) expose une méthode de récupération du sulfure de carbone. Le procédé consiste à extraire le CS_2 , en particulier par le vide et à le refouler dans des huiles ou

sur de la silice colloïdale ou sur du charbon activé. Il est ensuite extrait par la chaleur puis condensé. Cette invention trouvera avantageusement son application dans la fabrication de la soie viscosa.

d) *Purification de la viscosa*

La viscosa brute n'est pas un composé homogène ni un produit défini. Elle renferme, outre le xanthogénate double de cellulose et de soude, de la soude en excès, du carbonate et du thiocarbonate de soude et des impuretés apportées par les réactifs. Il semble qu'il y aurait avantage à travailler avec un composé pur et défini (221). Cette impression est confirmée par un brevet (222) de la I. G. Farbenindustrie A. G. qui propose de malaxer le xanthogénate avec un méthanol aqueux; la proportion d'eau doit être telle que le pouvoir dissolvant du mélange soit capable de dissoudre et d'enlever les impuretés, tout en évitant le gonflement du xanthogénate. Le liquide de purification est exprimé et un traitement identique est repris.

Après une seconde expression, le xanthogénate purifié est redissous en vue du filage, dans une solution alcaline appropriée. L'alcool de lavage peut être récupéré et utilisé à nouveau, on peut aussi l'employer pour la désulfuration de la soie viscosa (223). Cette purification de la viscosa par un méthanol aqueux a beaucoup d'analogie avec le procédé H. Lincke (224) qui utilise l'alcool éthylique.

Certains procédés anciens d'épuration de la viscosa pourraient peut-être, après adaptation, donner de bons résultats. Par exemple, celui de Stearn et Woodley (225) qui précipitent le xanthogénate au moyen de solutions saturées de chlorure de sodium ou de chlorhydrate d'ammoniaque; après expression, le xanthogénate est redissous dans une lessive alcaline pour la filature.

e) *Maturation de la viscosa*

La maturation de la viscosa pourrait être activée par le chauffage (226).

f) Bain de filature

Les formules de composition des bains de coagulation sont très nombreuses, trop nombreuses pour que nous puissions les étudier ici. Nous nous contenterons de dégager les idées et les formules principales.

D'après MM. A. Lottermoser et Carl Schiel (227), la pression osmotique de la viscose, qui est supérieure à celle d'un bain salin de coagulation, s'abaisse au-dessous de cette dernière dès que la viscose se trouve en présence du bain, c'est-à-dire dès qu'il y a coagulation. En cela, la solution visqueuse ne fait que suivre la règle générale, suivant laquelle la pression osmotique des hydrosols s'abaisse par l'action des électrolytes à action précipitante et s'élève par l'effet de ceux ayant une action gonflante.

Quand de la viscose est filée dans un bain de coagulation à base de bisulfate, le filet de viscose sortant d'un trou de la filière s'entoure, par régénération de la partie extérieure, d'une gaine de cellulose hydratée, tandis qu'il reste à l'intérieur de la fibre de la viscose. Par suite de la différence de pression osmotique entre cette viscose et le bain extérieur, il se produit un passage d'eau dans la cellulose régénérée, eau perdue par la viscose de l'âme de la fibre. Ce départ d'eau entraîne une diminution du volume intérieur, provoquant un plissement de la gaine extérieure devenue trop large.

Plus il y aura de bisulfate dans le bain, plus la différence de pression osmotique sera grande et plus la diffusion sera forte, donc le plissement du fil croît avec la concentration en bisulfate (228). De plus, la porosité de la gaine cellulosique, entourant le fil, est d'autant plus prononcée que la teneur du bain précipitant est élevée en bisulfate.

En vue de faciliter la diffusion à travers la gaine de cellulose coagulée et pour abaisser la tension superficielle de celle-ci, la Chemische Fabrik Pott et C^o (229), propose l'addition au bain de filature d'acide isopropylnaphtalinesulfonique qui a un grand pouvoir mouillant et qui est très stable aux acides (230).

M. J. Preston (231) a prouvé l'existence de la gaine superficielle qui peut contraster par certaines propriétés physiques et tinctoriales avec l'âme de la fibre. Avec des soies fortement étirées au filage, cette différence s'atténue; quand le filage a eu lieu avec un fort étirage et dans un bain d'acide concentré, la différence entre la gaine et l'âme est à peu près inexistante.

En filant de la viscose dans de l'acide sulfurique seul, on obtient des fils ternes et lincux mais non soyeux. Le Dr Muller, en 1906 (232), atténua l'action brutale de l'acide sulfurique par addition de sulfate de soude.

Les Vereinigte Glanzstoffabriken, en 1912 (233) trouvaient avantageux de n'employer que du bisulfate avec addition de sulfate de soude et de provoquer la régénération complète et finale du xanthate dans un bain d'acide dilué.

M. T. H. Verhave (234), en 1905, préconisa un bain renfermant : Na^2SO^4 , H^2SO^4 , MgSO^4 .

Les Vereinigte Glanzstoffabriken (235) proposèrent, en 1930, un bain contenant, au litre, 15 gr de ZnSO^4 , 200 gr de Na^2SO^4 et 110 gr de H^2SO^4 .

L'addition de glucose dans le bain (236) a pour but de maintenir une certaine hygroscopicité du filament, ce qui empêche la cristallisation du sulfate de soude qui amène de l'ébourrage au dévidage.

La Société Waldhof (237), en 1929, envisagea l'emploi de deux bains coagulants, le premier renfermant 30 % de sel; le deuxième, de l'acide dilué.

Les Vereinigte Glanzstoffabriken (238) ont employé, en 1914, de l'acide sulfurique pour précipiter de la viscose non mûrie.

Dans des brevets relativement récents, l'emploi, en addition au bain de sulfate de soude (239), de sulfate de magnésie (240), de sulfate de zinc (241), de sulfate d'alumine (242), a été recommandé.

On a aussi songé à une action tannante d'où l'addition de produits correspondant aux tanins synthétiques (243).

Beaucoup d'autres produits ont été proposés en addition au bain de filature, ce qui a donné lieu à la déposition de nombreux brevets (244).

Nous pensons qu'actuellement il faut se tourner vers les bains fortement acides et les viscoses peu mûries.

g) Étirage

Industriellement, on a tout avantage à produire des brins fins, afin que le fil retordu renferme, pour un titre donné, le plus grand nombre de brins élémentaires.

Pour obtenir ce résultat, on pouvait essayer de diminuer le diamètre des trous des filières, c'est ce qui a été fait, mais pratiquement, on ne peut guère descendre au-dessous d'un diamètre de 0 mm 08; les efforts se sont tournés vers un étirage du fil en filature, au moment où il n'est encore qu'imparfaitement coagulé.

Bien entendu, pour que l'étirage ne produise pas la rupture du fil, il faut que la viscose soit bien étudiée au point de vue de sa maturation et que le bain soit approprié.

Dans ce domaine, nous nous tiendrons aux travaux de M. Léon Lilienfeld (245). Cet auteur coagule le fil dans un bain habituel puis le passe dans un second bain d'acide sulfurique à 50° Baumé dans lequel il est étiré.

Pour simplifier la fabrication, le fil peut être régénéré et étiré dans un bain d'acide suffisamment concentré, de 65 à 85 % H^2SO^4 , à une température variant entre 0° et 16° et cela afin d'éviter une trop forte action de l'acide sulfurique sur le fil (246). Ce chercheur a de même étudié l'état optimum d'une viscose. Les études sur cette question font l'objet de brevets (247).

L'étirage, tout en diminuant le diamètre des brins élémentaires, a eu une très heureuse répercussion sur la ténacité de la soie, particulièrement; ceci est dû à l'état de chose suivant : quand on file une viscose dans un bain coagulant, il se forme une gaine superficielle de cellulose régénérée enfermant de la viscose non coagulée, cette dernière peut subir de

légers glissements, car elle est encore à l'état d'un liquide visqueux.

Par l'étirage, qui s'exerce sur l'enveloppe, les micelles des chaînes micellaires de celles-ci sont parallélisées et d'autant mieux que l'étirage est plus grand. En se régénérant, la viscosité de l'âme n'a pas ses micelles parallélisées ou tout au plus elles ne le sont que partiellement.

Les premiers essais de M. Lilienfeld lui ont montré que le degré de résistance du fil obtenu par précipitation varie en sens inverse de la réversibilité du gonflement, c'est-à-dire que, plus une soie aura un gonflement réversible lors de la coagulation, moins elle sera résistante et plus sa surface sera plissée.

Ce chercheur a pensé que le gonflement devait être peu élevé et réversible quand la précipitation était lente, c'est-à-dire quand la teneur de l'agent de coagulation dans le bain était faible. En supposant une coagulation très rapide du filament par emploi d'un bain concentré en acide, il se formera d'abord une gaine de cellulose dont les chaînes micellaires seront parallélisées par un fort étirage, mais la viscosité comprise dans cette gaine coagule rapidement en gonflant fortement, ce qui entraîne une orientation dans un sens parallèle des chaînes micellaires et des micelles de l'âme. La position de ces particules structurales reste acquise, car le gonflement n'est pas réversible.

De plus, on conçoit facilement que plus la fibre est fine et plus l'étirage est grand, plus la parallélisation des micelles de l'âme sera bonne. Comme dans un bain fortement acide la fibre reste plastique on comprend qu'on peut l'étirer fortement sans danger de briser le fil. Par emploi de la méthode de M. Lilienfeld, il est actuellement possible d'obtenir une soie dont la résistance à l'état sec, est de 6 à 7 grammes par denier et de 4 grammes à l'état humide.

Outre les avantages déjà signalés, l'étirage permet une vitesse plus grande de la filature; il est possible de dépasser 100 mètres à la minute au lieu de 40 à 60 par les procédés ordinaires.

Suivant la Société Glanzstoff-Courtauld, une addition

d'huile pour rouge turc ou toute autre huile sulfonée (0,3 à 2 %) au bain de filature permettrait d'augmenter la vitesse d'étirage (248).

Au point de vue mécanique, l'étirage a eu plusieurs solutions qui ont fait l'objet de brevets (249).

M. Toshita Iwasaki a tenté de paralléliser les micelles, lors du filage, par le courant électrique (250).

h) Traitements ultérieurs

L'étude des opérations de finissage de la soie nous entraînerait hors du travail que nous nous sommes assigné dans notre thèse, nous nous bornerons à dire que l'idée de Joseph Brandwood, d'après laquelle la soie artificielle peut être soumise en masse à tous les traitements liquides tels que lavages, désulfuration, blanchiment, séchage et teinture, est susceptible d'abaisser le prix de revient, d'une façon sensible.

Il y aurait certainement avantage à sthénoser la soie finie suivant la méthode de M. Eschaliér (251) qui traite en principe la fibre par du formol en milieu acide, ce qui provoque la réaction d'une molécule de formol sur deux fonctions alcooliques en les unissant l'une à l'autre et en éliminant une molécule d'eau, autrement dit, il y a transformation de deux oxhydryles (OH) en un groupement $\text{—O—CH}_2\text{—O—}$ le rattachement des chaînes provoque une augmentation de la résistance surtout à l'état mouillé (252).

Si l'invention de M. René Speitel (253) déjà cité, provoque le sthénosage lors même de la filature, il est plus avantageux d'employer cette méthode qui ne nécessite pas de traitement particulier et qui ne présente que des avantages quant au filage puisque l'attaque de la soie par l'acide sulfurique est moins sensible et que l'étirage peut être plus grand que par les méthodes ordinaires.

C. — MATÉRIEL

Un très gros progrès a été réalisé avec l'apparition du pétrisseur dissolvant « xanthat-vacuum-viscosé » de la maison Werner et Pfleiderer de Cannstatt-Stuttgart représentée

en France par les anciens établissements A. Savy, Jeanjean et Cie, à Courbevoie.

L'appareil se compose essentiellement d'une cuve en fonte à double paroi en vue d'une circulation d'eau ou de saumure; le fond est formé de 2 demi-cylindres dans lesquels tournent des palettes de forme spéciale en acier portées sur des axes qui traversent les parois latérales. En vue d'éviter des en-

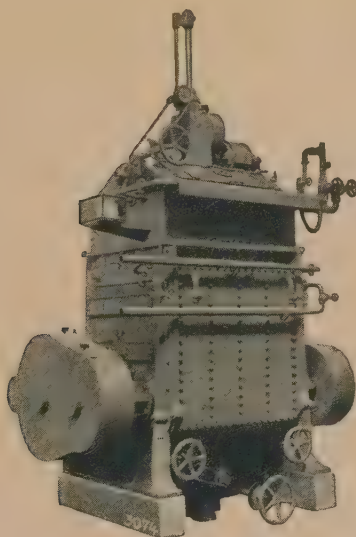


Fig. 55

nuis, ces axes au passage dans les parois sont pourvus de presse-étoupes spéciaux de grande dimension assurant l'étanchéité de la cuve. Celle-ci peut être fermée par un couvercle en fonte en forme de toit, avec joints et étriers de serrage, pour assurer une fermeture hermétique. Ce couvercle comporte un hublot d'observation sur la face avant, un hublot d'éclairage sur la face arrière, 2 clapets de chargement, un indicateur de vide, une tuyauterie d'aspiration pour l'obtention du vide dans l'appareil.

De plus, il est muni d'un agitateur vertical auxiliaire, branché directement sur un moteur électrique. Par un dispositif spécial, commandé à la main, par volant et crémaillère, l'agitateur peut être abaissé ou relevé, ce qui permet de travailler à volonté dans les couches supérieures de la masse au fur et à mesure de la dissolution.

Pour la vidange, la cuve comporte une ouverture à la partie inférieure de chaque demi-cylindre, formant le fond de celle-ci. Chacune de ces ouvertures est fermée par un clapet spécial assurant une fermeture hermétique sans laisser d'espace mort. Les deux clapets sont réunis par une culotte avec robinet à 3 voies permettant d'obtenir, d'une part, l'évacuation de la viscosse et d'autre part, l'évacuation de l'eau de lavage.

Un thermomètre enregistreur avec gaine plongeant dans la masse permet de contrôler la température.

Les appareils de type industriel sont faits en deux grandeurs, permettant de traiter 700 à 750 kilogrammes ou 1.500 kilogrammes d'alcali de cellulose.

Les appareils de type laboratoire, servant aux essais, sont construits en plusieurs modèles qui permettent de traiter, suivant leur grandeur, 3, 30, 50 à 60 et 120 à 150 kilogrammes d'alcali de cellulose.

Pour l'utilisation, le pétrisseur-dissolveur est chargé d'alcali de cellulose; la masse floconneuse est brassée par les palettes à une faible vitesse et le CS^2 est pulvérisé lentement. Quand le xanthogénate de cellulose a atteint la teinte jaune orangé, la lessive alcaline de dissolution est envoyée lentement et ensuite on ajoute progressivement l'eau d'étendage. La vitesse des palettes est augmentée et il est fait usage dans les couches supérieures de l'agitateur vertical.

Le CS^2 en excès est éliminé dès le commencement et pendant la dissolution. En opérant ainsi, on ne perd que très peu de CS^2 non combiné, car il se trouve, lors de la mise sous vide, en présence d'une lessive de dissolution, relativement forte, et nous avons vu que dans de telles conditions la liaison $\text{NaOH} : \text{CS}^2$ se réalisait lentement. Quand on additionne l'eau d'étendage entraînant une baisse du pourcentage

sodique la majeure partie du CS^2 libre est éliminée par le vide.

Avec cet appareil bien conduit, la durée de sulfocarbonatation et de la dissolution y compris la vidange et le nettoyage de la machine est d'environ 4 heures. En opérant séparément avec une baratte et un mixeur, pour obtenir un même résultat il faut près du double de temps.

Nous pensons que le prix de revient de la soie artificielle peut être encore fortement abaissé en combinant les méthodes qui permettent d'accélérer la fabrication tout en améliorant la qualité.

A titre d'exemple, supposons un appareil dans le genre du pétrisseur-dissolveur Werner-Pfleiderer, qui pourrait faire fonction de déchiqueteur, baratte de sulfocarbonatation et mixeur. Mécaniquement, la réalisation d'un tel appareil est possible, il suffit, en principe, de changer le genre de palettes de l'appareil cité plus haut et de doubler le fond d'une selle à pointes de diamant.

Avec une telle machine employer l'invention de M. Jardin (254) qui consiste à soumettre la cellulose à l'action simultanée du déchiquetage et du trempage avec la quantité de lessive de soude nécessaire pour produire l'alcali de cellulose désiré. La cellulose serait une pâte de bois à forte teneur en alpha-cellulose, telle que celle de la Société Brown et C^o (255), elle ne subirait pas l'action du conditionnement qui n'est pas indispensable. Ce déchiquetage-trempage serait accéléré et ne demanderait que 1 à 2 heures au maximum.

La maturation de l'alcali de cellulose serait obtenue dans l'appareil même par chauffage à 50°-60° durant 2 à 3 heures, suivant l'invention de M. Adrien Pinel (256).

L'emploi de catalyseurs (257) est à envisager.

Au bout de 5 heures au maximum, on aurait obtenu un alcali de cellulose mûri qui serait sulfocarbonaté et dissous suivant la méthode employée avec le pétrisseur-dissolveur « xanthat-vacuum-viscose ».

La préparation d'une jeune viscose ne demanderait que 9 à 12 heures. Le CS^2 non combiné devrait être récupéré (258).

Nous persistons dans l'idée que la purification de la viscose brute aurait un résultat avantageux sur le produit fini. Cette purification pourrait d'ailleurs se faire dans le même appareil à peu de frais, par des solutions saturées de NaCl (259).

En vue d'éviter la grosse perte de soude, la concentration minimum sodique de la viscose serait à rechercher : travail facile.

Après purification, le produit serait dissous, à nouveau dans une lessive alcaline appropriée. Cette purification ne demanderait que peu de temps. La viscose purifiée pourrait, toujours dans le même appareil, être mûrie par chauffage approprié (260).

La maturation de la viscose n'est d'ailleurs peut être pas indispensable. La Koeln-Rottweil A. G. (261) file une viscose non mûrie, provenant d'un alcali de cellulose non mûri, dans un bain acide contenant un produit de condensation du formol avec naphtholsulfonate à raison, par exemple, de 16 % de substances organiques et 14 % d'acidité. La I. G. Farbenindustrie A. G. (262) obtient des fils de soie viscose particulièrement résistants, en filant dans un bain contenant 30 à 55 % de H^2SO^4 avec une notable proportion de bisulfate de NH^4 ou de $NaHSO^4$ et en étirant le fil.

Suivant le brevet, on peut travailler avec de la viscose mûrie ou non et de l'alcali de cellulose non mûri. Ces brevets, relativement récents, parlent en faveur de la non-nécessité de la maturation de la viscose, quand le filage est effectué dans un bain approprié.

Enfin, une tendance semble se dessiner vers les viscoses à forte teneur en cellulose, ce qui paraît assez naturel. La I. G. Farbenindustrie A. G. (263) file une viscose à haute teneur en cellulose, 10 à 15 % et une basse teneur en alcali. La viscose peut être peu mûrie avec emploi d'un bain de filage renfermant 30 à 35 % de H^2SO^4 , de l'acide acétique, lactique, etc., ou dans un bain de méthanol et d'acide sulfurique (264) ou dans un bain de 35 % H^2SO^4 avec 5 % de carbazol sulfonate de soude (265).

La même société, dans un autre brevet (266), file à 50°

une viscose à 16 % de cellulose et 9 % de NaOH dans un bain contenant 13,5 % de H^2SO^4 et 30 % de Na^2SO^4 .

En vue d'améliorer les caractéristiques des produits finis, il y a un avantage net à sthénoser lors du filage ou après, sur la soie.

Le filage devra toujours se faire avec un très fort étirage.

En résumé, la fabrication de la soie brute de viscose, ainsi envisagée, ne réclamerait que très peu de matériel et de manipulations :

1° Un appareil à effets combinés produisant en lui-même le déchiquetage-trempage, la maturation de l'alcali de cellulose, la sulfocarbonatation, la dissolution, la purification du produit brut, la redissolution du produit épuré, la maturation éventuelle de la viscose.

2° Des tonnes de finissage, de maturation et d'attente, avec filtres-presses.

3° Un métier à filer avec bain fort et étirage poussé.

Cette méthode générale combinée est confirmée dans tous ses détails par des brevets ; il semble donc que la réussite dépende de la mise au point.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIÈRE PARTIE

- (1) *Rev. Chim. Ind.*, 36, 1927, 5.
- (2) A. Dubosc, La Nitrocellulose et le Celluloïd (Cillard, Paris), 1923, 44. — Clément et Rivière, Matières Plastiques, Soies Artificielles (Baillière, Paris), 1924, 45. — A. Pizon, Anatomie et Physiologie végétales (Doin, Paris, 7^e éd.), 1929, 204.
- (3) Clément et Rivière, loc. cit. (2), 45.
- (4) Voir A. Pizon, loc. cit. (2), 203.
- (5) Daniel Berthelot et Gaudechon, C. R. Ac. Sc. Juin, 1910.
- (6) J. Duclaux, La Chimie de la matière vivante, 1920, 69.
- (7) Cité par Clément et Rivière, loc. cit. (2), 45 et 46.
- (8) M. Maquenne, C. R. Ac. Sc., 5 Novembre 1923.
- (9) Voir Pizon, loc. cit. (2).
- (10) Dubosc, loc. cit. (2), 45.
- (11) Pizon, loc. cit. (2), 5.
- (12) Beltzer, Les matières cellulosiques (Béranger, Paris), 1911, 6.
- (13) Franchimont, *Rev. Trav. Chim.*, 2, 1883, 241.
- (14) Dubosc, loc. cit. (2), 39.
- (15) Voir R. Dubosc, *T. I. B. A.*, 1925, 145.
- (16) Zsigmondy, *Ztschr. f. physik. Chem.*, 98, 1921, 14.
- (17) Hertzog et Jancke, *Berl. Ber.*, 53, 1920, 2162.
- (18) Hertzog, cité par la *Rev. Chim. Ind.*, 29, 1930, 168.
- (19) Hertzog, *Ztschr. f. angew. Chem.*, 4, 1928, 534.
- (20) H. Mark et K. H. Meyer, *Ber.*, 61, 1928, 593.
- (21) Bary, Les fibres textiles et la teinture (Dunod, Paris), 1929, 18.
- (22) J. V. G., *Rev. Chim. Ind.*, 37, 1928, 149.
- (23) Chevreul, Cours de chimie appliquée à la teinture, 1838.
- (24) Mercer, cité par *Rev. Chim. Ind.*, 38, 1929, 102.
- (25) Persoz, Traité de l'Impression (Paris), 1846.
- (26) Bolley, *Färbetheorie* (Zurich), 1859.
- (27) Justin Mueller, La Turgométrie (Dunod, Paris), 1917.
- (28) Schell, cité par R. Guyot, Thèse, Lyon, 1929, 47.
- (29) Raymond Guyot, Thèse, Lyon, 1929, 48.
- (30) Schwalbe, *Färbe Theorien*, 114.
- (31) Nageli, Die Stärkekörner (Zurich), 1858. — *Theorie der Gärung* (Munich), 1879.
- (32) Zacharias, *Theorie der Färbeporgänge* (Berlin), 1908, 272.
- (33) Pelet-Jolivet, *Theorie des Färbeprozesses* (Dresde), 1910.
- (34) J. Mueller, loc. cit. (27). — *Chem. Zeit.*, 1911, 845. — *Rev. Gén. des Colloïdes*, 1924, 2. — *Koll. Ztschr.*, 37, 1925, 239. — *T. I. B. A.* 1924, 877.

- (35) Freiburger, *Melliand Textilberichte*, 1921, 84.
- (36) Haller, *Melliand Textilberichte*, 6, 1925, 669.
- (37) Schorger, *Chem. of cell. and wood*, 202.
- (38) Nageli, loc. cit. (31). — Katz, *Phys. Ztschr.*, 1924, 321.
- (39) Katz, *Koll. Ztsch. et Koll. Beiheft*, 1917 et 1918.
- (40) Procter et Wilson, *Journ. Chem. Soc.*, 105, 1914, 313. — Bary, *Les Colloïdes*, (Dunod, Paris), 1922. — Bary, *Rev. Gén. des Colloïdes*, 1926, 322. — Fisher, *Journ. Améric. Chem. Soc.*, 41, 1918, 303.
- (41) Tolman et Stearn, *Journ. Americ. Chem. Soc.*, 41, 1918, 264.
- (42) L. Meunier et R. Guyot, *Rev. Gén. des Colloïdes*, 1929, 53.
- (43) H. Mark et K. H. Meyer, loc. cit. (20).
- (44) R. Guyot, loc. cit. (29), 137.
- (45) Hofmeister, *Archiv. f. exp. Path.*, 24, 1888, 247; 27, 1890, 95.
- (46) Fisher et Moore, *Koll. Ztschr.*, 5, 1901, 197.
- (47) Ostwald, *Pflüger Archiv.*, 63, 1905, 586.
- (48) L. Meunier, *C. R. Ac. Sc.*, 31 janvier 1907.
- (49) Piest, *Ztschr. f. angew. Chem.*, 24, 1911, 968.
- (50) Posijnak, *Koll. Chem. Beihefte*, 3, 1912, 417.
- (51) Baker, *Journ. Chem. Soc.*, 101, 1912, 1409. — 103, 1913, 1653.
- (52) Rosenbohn, *Koll. Beihefte*, 6, 1914, 177.
- (53) Katz, *Koll. Beihefte*, 9, 1914, 64.
- (54) J. Mueller, loc. cit. (34).
- (55) Knoevenagel, *Koll. Beihefte*, 1921-1922 et 1923.
- (56) Joyner, *Rev. gén. de l'industrie textile*, 1923, 21.
- (57) Auerbach, *Koll. Ztschr.*, 32, 1923, 369.
- (58) Schwalbe, *Paper*, 31, 1923, 7 et 23.
- (59) Karger et E. Schmid, *Zeit. Techn. Phys.*, 6, 1925, 124.
- (60) Schwalbe et Feldmann, *Papier Fabrikant*, 23, 1925, 589.
- (61) Thiessen et Carius, *Koll. Ztschr.*, 36, 1925, 245.
- (62) Reinke, *Koll. Ztschr.*, 37, 1925, 406.
- (63) Morgan et Libby, *Paper trade journ.*, 85, 1827, n° 19 et n° 20.
- (64) Hertzberg, *Papierprüfung* (Springer, Berlin), 1927, 6^e édit.
- (65) Morgan et Libby, loc. cit. (63).
- (66) R. Guyot, loc. cit. (29).
- (67) G. Rey, Thèse, Lyon, 1927, 103.
- (68) A. Lottermoser et H. Radestock, *Ztschr. f. angew. Chem.*, 42, 1929, 1508.
- (69) A. Lottermoser et H. Radestock, loc. cit. (68).
- (70) J. D'Ans et A. Jaeger, *Kunstseide*, 7, 1925, 252.
- (71) E. G. V. Percival, A. C. Cuthberthon et H. Hibbert, *Journ. of Americ. Soc.*, 52, 1930, 3257.
- (72) Photiyeff, Yakimansky et Sotoff, *Boumajnaya Promychlennost*, 8-9-20, 1929.
- (73) Chilkine, *Journ. prikladnoi Khimii*, 2, 1929, 739.
- (74) R. Guyot, loc. cit. (29).
- (75) Rassow et Wadewitz, *Journ. f. Prakt. Chem.*, 106, 1923, 319.
- (76) O. Faust, *Cellulosechemie*, 9, 1928, 74.
- (77) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (68).
- (78) R. Guyot, loc. cit. (29).
- (79) Weltzien, *Papierfabr. Festheft*, 1928, 115.
- (80) T. Lieser, *Cellulosechemie*, 10, 1929, 21.

- (81) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (68).
- (82) R. Guyot, loc. cit. (29).
- (83) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (68).
- (84) R. Guyot, loc. cit. (29).
- (85) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75).
- (86) Mercer, loc. cit. (24).
- (87) Crum, *Journ. Chem. Soc.*, 16, 466.
- (88) Voir Ber. 40, 1907, 441.
- (89) Karrer, *Cellulosechem.*, 2, 1921, 127.
- (90) Gladstone, *Journ. Chem. Soc.*, 5, 1852, 17. — *Journ. f. Prakt. Chem.*, 56, 247.
- (91) Vieweg, *Ber.*, 40, 1907, 3876. — 41, 1908, 3269.
- (92) Hubner et Teltscher, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 28, 1909, 641.
- (93) Karrer, loc. cit. (89), 126.
- (94) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 266.
- (95) Oeser, *Ztschr. f. angew. Chem.*, 37, 1924, 1010.
- (96) D'Ans et Jaeger, *Cellulosechem.*, 6, 1925, 137.
- (97) Photiyeff, Yakimansky et Sotoff, loc. cit. (72).
- (98) S. M. Neale, *Journ. Textile Institute*, 20, 1929, 373.
- (99) Rassow, Conférence faite à la réunion générale des chimistes et ingénieurs de l'industrie de la cellulose et du papier le 7 décembre 1929.
- (100) Lottermoser et Radestock, *Ztschr. f. angew. Chem.*, 40, 1927, 1506.
- (101) Rassow et Wolf, *Ber.*, 62, 1929, 2944.
- (102) E. G. V. Percival, A. C. Cuthberthon et H. Hibbert, loc., cit. 71.
- (103) Rassow et Schwartz, *Papier Fabrikant*, n° 2 de nov. 1930 et suivants.
- (104) Dr L. Wolff, cité par Rassow et Schwartz, loc., cit. (103).
- (105) Faust, *Kunstseide* (Steinkopff, Dresde).
- (106) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 279.
- (107) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 271.
- (108) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (68), 1509.
- (109) Heuser, cité par la *R. U. S. S. A.*, mars 1931, 465.
- (110) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 281.
- (111) Minaeff, V^e Congrès de Mendeleef, 15-21 juillet 1928, Kazan.
- (112) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 283.
- (113) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 294.
- (114) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (68), 1510.
- (115) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (68), 1510.
- (116) Heuser, *Papier fabr.*, 25, 1927, 238.
- (117) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (68).
- (118) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (68).
- (119) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (68).
- (120) R. Guyot, loc. cit. (29), 109.
- (121) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (68), 1507.
- (122) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 294.
- (123) Weltzien, loc. cit. (79).
- (124) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (68), 1508.
- (125) Heuser et Schuster, *Cellulosechemie*, 7, 1926, 17.
- (126) Heuser, loc. cit. (116).

- (127) Dubosc, loc. cit. (2), 43.
(128) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 294.
(129) Waentig, *Koll. Ztschr.*, 41, 1927, 155.
(130) John Eggert, *Die Herstellung und Verarbeitung der Viskose* (Springer, Berlin), 1926, 27.
(131) Margosches, *Die Viskose* (Leipzig), 1906, 41.
(132) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 274.
(133) J. V. G., *Rev. Chim. Ind.*, 38, 1929, 169.
(134) W. Weltzien et G. zum Tobel, *Seide*, 1927, 371.
(135) W. Weltzien, loc. cit. (134), 911.
(136) Kita et Sakurada, *Cellulosechemie*, 10, 1929, 113.
(137) Heuser et Schuster, loc. cit. (125).
(138) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 314.
(139) Lottermoser et Radestock, *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 42, 1929, 1151.
(140) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 315.
(141) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (139), 1152.
(142) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 319.
(143) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 314.
(144) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (139), 1153.
(145) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 312.
(146) Waentig, *Textilforschung*, 3, 1921, 154.
(147) Ost, Westhoff et Gessner, *Ann. Chem.*, 382, 1911, 340.
(148) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 321.
(149) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (139), 1153.
(150) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 322.
(151) Scharhoff, *Journ. prikladnoi Khimii*, 1929.
(152) Photiyeff, Yakimansky et Sotoff, loc. cit. (72).
(153) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 325.
(154) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 325.
(155) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 324.
(156) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 326.
(157) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (139), 1153.
(158) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 315.
(159) Rassow et Schwartze, loc. cit. (103). — Voir Chilkiné, loc. cit. (73). — Rassow, loc. cit. (99).
(160) Chilkiné, loc. cit. (73).
(161) Lottermoser et Radestock, loc. cit. (139), 1152.
(162) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 282.
(163) Schwalbe, *Chemie der Cellulose*, 612.
(164) Heuser, *Lehrbuch der Cellulose*, 74.
(165) L. Meunier et R. Guyot, *Rev. Gén. Coll.*, 7, 1929, 53 et 105.
(166) J. V. G. *Rev. Chim. Ind.*, 38, 1929, 233.
(167) Al. F. Hertzfeld, *Ztschr. Phys. Chem.*, 119, 1926, 377.
(168) Voir H. Mark et K. H. Meyer, *Ztschr. Phys. Chem.*, 2, 1929, 37.
(169) J. V. G., loc. cit. (166), 234.
(170) Rassow et Wadewitz, loc. cit. (75), 305.
(171) Wolfenstein et Oeser, *Ber.*, 46, 1923, 758.
(172) R. O. Hertzog et R. Gaebel, *Koll. Zeit.*, 35, 1924, 193.
(173) Kita, Tomihisa et Iwasaki, *Cellulosechem.*, 6, 1925, 167.

- (174) Heuser et Schuster, loc. cit. (125).
- (175) E. Berl et J. Bitter, *Cellulosechem.*, 7, 1926, 137.
- (176) D'Ans et Jaeger, *Kunstseide*, 8, 1926, 43 et 57.
- (177) M. Numa, *Cellulose Ind. Tokio*, 2, 1926, 321.
- (178) M. Numa, *Journ. Cellulose Inst.*, 1926.
- (179) E. Berl et A. Lange, *Cellulosechem.*, 7, 1926, 145.
- (180) Rud Bernhardt, *Kunstseide*, 7, 1927.
- (181) K. A. Atsuki, J. Takagi et F. Ohta, *Cellulose Inst. Tokio*, 3, 1927, 317.
- (182) Takayoshi Mukoyama, *Koll. Zeit*, 41, 1927, 62, 158, 252.
- (183) Katsumoto Atsuki, *Journ. Soc. Engl. Tokio*, 17, 1927, 135.
- (184) Th. Lieser, *Ann. Chem.*, 464, 1928, 43.
- (185) J. Fraenkel, *Cellulosechem.*, 9, 1928, 25.
- (186) O. Faust, *Koll. Zeit.*, 46, 1928, 329.
- (187) Th. Lieser, *Ann. Chem.*, 470, 1929, 104.
- (188) Kita et Coll., *Journ. Cellulose Inst. Tokio*, 5, 1929, 89.
- (189) Kita et coll., *Koll. Zeit.*, 48, 1929, 270.
- (190) T. Nakashima, *Koll. Zeit.*, 48, 1929, 326.
- (191) O. Faust, *Ber*, 62, 1929, 2527.
- (192) G. Kita et R. Tomihisa, *Inst. Phys. Chem. Rev. Tokio*, 11, 1929, 171.
- (193) Cross et Bevan, brevet allemand 70.099, 13 janvier 1893. — Voir de même *Journ. Chem. Soc. (Transaction)*, 63, 1893, 837. — *Ber*, 26, 1893, 1090. — *Ber.*, 34, 1901, 1513. — *Researches on Cellulose*, 1 et 2.
- (194) Ost, Westhoff et Gessner, *Ann. Chem.*, 382, 1911, 340.
- (195) Th. Lieser, *Ann. Chem.* loc. cit. (184).
- (196) Cross, Bevan et Briggs, *Ber.*, 34, 1901, 1519.
- (197) Ost, Westhoff et Gessner, loc. cit. (194).
- (198) Ost, Westhoff et Gessner, loc. cit. (194).
- (199) Berl, Lange et Bitter, loc. cit. (175) et (179).
- (200) Fraenkel, loc. cit. (185).
- (201) J. V. G., loc. cit. (166).
- (202) Th. Lieser, loc. cit. (187).
- (203) Kita et coll. loc. cit. (192).
- (204) Cross, Bevan, loc. cit. (193).
- (205) Heuser et Schuster, loc. cit. (125).
- (206) M. Numa, loc. cit. (177).
- (207) Berl et Bitter, loc. cit. (175).
- (208) Lilienfeld, Brev. autr. 105031, 15 mars 1923. — Brev. angl. 212865, 2 juin 1923.
- (209) Stearn, B. F. 330753, 1903.
- (210) Brown et C^o, B. F. 621412, 29 avril 1926.
- (211) Kohler et W. Kaufmann, B. F. 615.935, 28 septembre 1925.
- (212) Courtauld's Ltd Society, B. F. 594.303, 2 mars 1925.
- (213) Jardin, B. F. 641.866, 4 mars 1927.
- (214) Jardin, B. F. 641.868, 5 mars 1927.
- (215) A. Pinel, B. F. 548290, 7 mai 1922.
- (216) Courtauld's Ltd Society, Brev. autr. 82.086, 20 janvier 1915.
- (217) Herminghaus et Cie, B. F. 594152, 16 février 1925.
- (218) Soie de Châtillon, B. F. 613252, 23 mars 1926.
- (219) Courtauld's Ltd Society, Brev. autr. 82087, 3 février 1915.

- (220) Nicolardot, B. F. 631033, 9 juin 1926.
- (221) J. V. G., loc. cit. (166), 329.
- (222) I. G. Farbenindustrie A. G., B. F. 651060, 20 mars 1928.
- (223) I. G. Farbenindustrie A. G., B. F. 650.882, 15 mars 1928.
- (224) H. Lincke, B. F. 388915, 4 avril 1908.
- (225) Stearn et Woodley, E. P. 2529, 1902.
- (226) Vereinigte Kunstseidefabriken, D. R. P. 183.623.
- (227) A. Lottermoser et C. Schiel, *Ztschr. angew. Chem.*, 43, 1930, 80.
- (228) Voir Hertzog, *Monatschr. f. Textilind.*, 9, 1926, 352. — Faust, loc. cit. (105).
- (229) Chemische Fabrik Pott et C^o, B. F. 617600, 16 juin 1926.
- (230) Voir *Rev. Chim. Ind*, 39, 1930, 130 et suivantes. — *Id*, 40, 1931, 37 et suivantes.
- (231) J. M. Preston, *Chemistry and Industrie*, 50, 1931, 199.
- (232) Dr Muller, B. F. 365776, 6 juillet 1906.
- (233) Vereinigte Glanzstofffabriken, Brev. all. 287955, 15 février 1912.
- (234) T.-H. Verhave, B. F. 498536, 20 février 1915.
- (235) Vereinigte Glanzstofffabriken, B. F. 698413, 5 juillet 1930.
- (236) Voir B. F. 394.586, 23 septembre 1908.
- (237) Société Walldhof, B. F. 678423, 13 juillet 1929.
- (238) Vereinigte Glanzstofffabriken, B. F. 467164 et 467165 du 9 janvier 1914.
- (239) Voir B. F. 636725, 28 juin 1927.
- (240) Voir B. F. loc. cit. (234).
- (241) B. F. loc. cit. (235).
- (242) Voir B. F. 669809, 18 février 1929.
- (243) Voir B. F. 666941, 4 janvier 1929. — B. F. 554180, 19 juillet 1922. — B. F. 658992, du 14 août 1928. — B. F. 658993 du 14 août 1928. — B. F. 658994 du 14 août 1928. — B. F. 658995, du 14 août 1928.
- (244) Dans les brevets qui suivent, nous avons indiqué succinctement, entre parenthèse, les produits additionnés au bain de filature ou la composition de celui-ci.
- Vereinigte Kunstseidefabriken, B. F. 438718, 6 janvier 1912 (acide formique).
- Vereinigte Glanzstofffabriken A. G., B. F. 454011, 5 février 1912 (acide lactique et lactate).
- Dr Bronnert, B. F. 542032, 6 octobre 1921 (bisulfite).
- Koeln-Rottweil A. G., B. F. 612879, 17 mars 1926 (produit de condensation du formol avec naphtholsulfonate).
- E. Czapek, B. F. 620612, 25 août 1926 (sel de magnésie ou acide avec méthanol).
- A. L. Mond, Brev. angl. 311112, 27 juin 1928 (acide sulfurique plus acides organiques tels que acides acétique, formique ou lactique).
- M. Harrison, B. F. 663258, 31 octobre 1928, (SO⁴Na² : 20 % ; H²SO⁴ : 25 % ; SO⁴ (NH⁴)² : 14 %).
- H. Kindermann, Brev. angl. 323173, 4 décembre 1927 (utilise deux bains, le premier contenant 250 à 300 gr de sulfate d'ammoniaque au litre, le deuxième de l'acide sulfurique à 48 %).

I. G. Farbenindustrie A. G., B. F. 666941, 4 janvier 1929 (carbazol sulfonate de soude).

I. G. Farbenindustrie A. G., B. F. 667542, 17 janvier 1929 (18 % H^2SO^4 libre et 52 à 53 % d'acide méthylsulfurique).

I. G. Farbenindustrie A. G., B. F. 669746, 16 février 1929 (acide monochloracétique).

I. G. Farbenindustrie A. G., B. F. 669860, 19 février 1929 (acide isothionique).

Kunstzijdefabrik, 678311, 11 juillet 1929 (acide benzolsulfonique).

H. Dreyfus, B. F. 704279, 23 octobre 1930 (6 à 8 % d'acide, 1 % de SO^4Zn , 10 % de glucose, 20 à 30 % de $NaSCN$).

(245) Lilienfeld, B. F. 626907, 30 décembre 1926.

(246) Voir B. F. 666178, 19 juin 1926.

(247) Lilienfeld, B. F. 664416, 21 novembre 1928 ; 671597, 16 mars 1929 ; 671636, 18 mars 1929 ; 672865, 9 avril 1929.

(248) Société Glanzstoff-Courtauld, B. F. 705750, 14 novembre 1930.

(249) Nederland'sche Kunstzijdefabrik, B. F. 646850, 20 janvier 1928. — Nuera Art. Silk. C , B. F. 655519, 8 juin 1928. — Novoseta A. G., B. F. 691749, 11 mars 1930. — Comptoir des Textiles Artificiels S. A., B. F. 717153, 16 mai 1931.

(250) Toshita Iwasaki, B. F. 621543, 15 septembre 1926.

(251) Eschaliér, B. F. 374724, 24 avril 1906. — Première addition n° 8122, 20 janvier 1908. — Deuxième addition, n° 9904, 6 mars 1909. — Troisième addition, n° 9905, 6 mars 1909. — Quatrième addition, n° 10760, 3 août 1909. — Brev. all. 197365, 30 avril 1908.

(252) R. Guyot, loc. cit. (29).

(253) R. Speitel, B. F. 707516, 13 août 1930.

(254) Jardin, loc. cit. (214).

(255) Société Brown et C°, loc. cit. (210).

(256) Pinel, loc. cit. (215).

(257) Courtauld's Ltd Society, loc. cit. (219).

(258) Nicolardot, loc. cit. (220).

(259) Stearn et Woodley, loc. cit. (225).

(260) Vereinigte Kunstseidefabriken, loc. cit. (226).

(261) Koeln-Rottweil A. G., B. F. 612879, 17 mars 1926.

(262) I. G. Farbenindustrie A. G., B. F. 705157, 5 novembre 1930.

(263) I. G. Farbenindustrie A. G., B. F. 705372, 12 novembre 1930.

(264) I. G. Farbenindustrie A. G., B. F. 667542, 17 janvier 1929.

(265) I. G. Farbenindustrie A. G., B. F. 666941, 4 janvier 1929.

(266) I. G. Farbenindustrie A. G., B. F. 705917, 19 novembre 1930.

DEUXIÈME PARTIE

VISCOSE D'AMIDON

CHAPITRE PREMIER

L'amidon

L'amidon est un produit élaboré par les plantes à chlorophylle; il s'accumule dans certains organes : graines, bulbes, tiges, racines, où il constitue des ressources nutritives.

Comme on le sait, on trouve 60 à 86 % d'amidon dans les grains des céréales, 30 à 50 % dans les grains des légumineuses, 20 à 25 % dans les tubercules de pomme de terre, 13 à 15 % dans la racine de manioc, etc. (1).

L'amidon porte généralement le nom de fécule quand il provient d'organes souterrains, celui d'amidon étant plus particulièrement réservé aux produits des organes aériens.

On (2) donne à l'amidon une origine synthétique due à l'action chlorophyllienne. Il est en effet constaté que :

1° Chez les plantes vertes maintenues à l'obscurité, même en présence de CO_2 , les granules d'amidon disparaissent en se transformant en glucose, absorbé par les tissus.

2° Chez une plante verte, laissée à la lumière, mais dans une atmosphère complètement dépourvue de CO_2 , l'amidon finit par disparaître totalement.

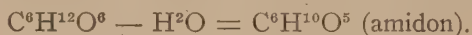
3° Une plante étiolée, remise à la lumière vive, reforme rapidement de l'amidon.

4° Une feuille étiolée, remise à la lumière, après avoir été entourée en partie de papier d'étain, ne reforme de l'amidon que sur sa partie découverte.

5° On peut démontrer que ce sont les radiations solaires, absorbées par la chlorophylle, qui déterminent la synthèse de l'amidon. Pour cela, on projette un spectre solaire sur une plante étiolée et l'amidon se forme.

Par les réactions chimiques aboutissant à sa synthèse, l'amidon a une double origine : une origine glucosique et une origine plastidaire.

1° *Origine glucosique.* — On démontre, de la façon suivante, que l'amidon se constitue aux dépens des sucres : une jeune plante est maintenue à l'obscurité jusqu'à ce que ses feuilles aient totalement perdu leur amidon. On plonge ensuite les racines dans une solution étendue de glucose, en laissant toujours la plante dans l'obscurité pour éviter la formation normale d'amidon, sous l'influence de la chlorophylle. Au bout de quelque temps, on peut constater l'apparition de granules d'amidon dans les feuilles, ce qui semble indiquer que la formation des sucres précéderait celle de l'amidon ; ceux-ci ne paraissent se transformer en ce dernier produit que lorsqu'ils ont atteint un certain degré de concentration. La transformation se ferait, pour les glucose et lévulose, par déshydratation :



Les sucres en C^{12} commenceraient par s'hydrater puis se dédoubleraient en deux molécules de glucose et de lévulose :



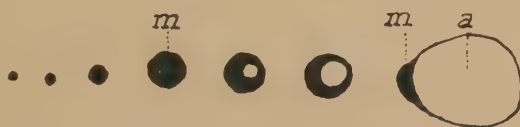
ces sucres perdraient une molécule d'eau en donnant de l'amidon.

2° *Origine plastidaire.* — Par synthèse accomplie par les amyloleucites incolores.

En examinant les cellules du sommet d'une tige en voie de croissance, on trouve, dans leur protoplasme, de nombreux leucites incolores dans chacun desquels s'élabore un granule d'amidon et même quelquefois plusieurs.

Ce granule apparaît, en premier lieu, très petit dans l'intérieur du leucite, il va en grossissant progressivement tandis que la substance de ce leucite disparaît peu à peu et ne forme

plus finalement qu'une très mince pellicule à la surface du granule.



Stades successifs de la formation d'un grain d'amidon a dans l'intérieur d'un leucite m.

Fig. 56

Expérimentalement, l'origine de l'amidon, sans action chlorophyllienne, peut être prouvée en plongeant les racines d'une jeune plante étiolée dans des dissolutions d'acides aminés, qui sont la forme assimilable des aliments albuminoïdes par les végétaux. L'expérience est poursuivie sous une cloche, à l'obscurité, ou à la lumière dans une atmosphère privée de CO_2 pour éviter la formation normale d'amidon. Dans ces conditions, le sucre et l'amidon se forment activement et le carbone est fourni par la décomposition des matières azotées.

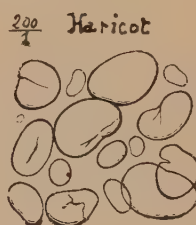
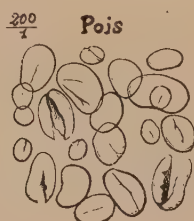
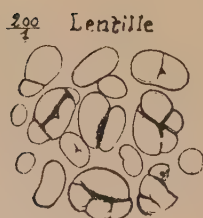
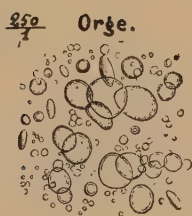
Suivant leur origine, les amidons examinés au microscope présentent quelques différences dans leurs formes et dans leurs grosseurs.

L'aspect extérieur des grains d'amidon est d'ailleurs suffisamment caractéristique pour permettre l'identification de leur origine (3).

L'amidon a fait l'objet d'un très grand nombre de recherches; en 1926, 3.485 Mémoires avaient déjà paru sur ce produit (4).

Le leucite a donc produit de l'amidon et le processus chimique de cette transformation n'est pas connu.

« Or, malgré ce nombre immense de travaux, l'étude de
« l'amidon est loin d'être achevée. Pour s'en convaincre, on
« n'a qu'à jeter un coup d'œil sur les mémoires les plus
« récents. Tous les auteurs sont d'accord sur ce point. C'est
« même le seul point sur lequel on soit d'accord dans cette
« partie la plus controversée de la chimie biologique.



Formes des grains d'amidon dans quelques plantes agricoles.

Fig. 57

« Tout le reste est matière à discussion. On discute l'origine de l'amidon, on discute la manière dont il se forme au sein de la cellule végétale, on discute sa constitution et sa structure et l'on ne peut se mettre d'accord sur la façon dont il se désagrége sous l'influence de l'action des divers agents d'hydrolyse. Et, chose bien plus grave encore, on se demande toujours si l'amidon constitue *une* substance chimique (5). »

Une des premières questions qui vient à l'esprit est la suivante : les diverses espèces végétales produisent-elles un amidon identique ou des amidons spécifiques ?

Il est probable que les amidons sont différents suivant leur provenance végétale. Nous avons déjà dit que les grains d'amidon variaient d'aspect extérieur avec leur origine botanique. Il reste à savoir si cette morphologie spécifique est accompagnée d'une constitution chimique différente.

Suivant leur origine, les grains d'amidon ne se comportent pas de même façon en présence de certaines matières colorantes. En employant la méthode de coloration de M. Unna (6) qui consiste à traiter de l'amidon par une solution de phénol puis à le fixer sur une lame porte-objet, où il est coloré successivement par du bleu à l'eau, de l'éosine et de la safranine, enfin différencié par une solution diluée de bichromate de potassium, les grains d'amidon se présentent différemment colorés.

Les grains de fécule de pomme de terre sont colorés en rouge intense et le hile apparaît en noir ; chaque grain est entouré d'une zone concentrique non colorée, cette zone est limitée elle-même par un contour irrégulier coloré en bleu.

Les grains d'amidon de blé fixent moins de matière colorante et sont colorés en rose pâle ; le hile est coloré soit en rouge pâle, soit en jaune. La zone extérieure est colorée en bleu.

Les grains d'amidon de seigle laissent apparaître des couches concentriques régulières autour du hile d'où partent des rayons nombreux. La coloration est jaune foncé ou brun pâle. Le grain est aussi entouré d'une zone colorée en bleu.

L'examen histochimique révèle donc des différences cer-

taines dans la structure et peut-être aussi dans la constitution des divers amidons.

L'observation des zones de coloration vient appuyer l'hypothèse de A. v. Leeuwenhoek (7) suivant laquelle le grain d'amidon serait constitué par un noyau de matière amylacée, entouré par une substance formant sac; le noyau serait la partie colorée en rouge, la zone incolore représenterait la paroi du sac.

Il semble que tous les amidons soient constitués par les mêmes radicaux glucidiques, si on se rapporte aux produits finaux de dégradation qu'ils fournissent (8). « Mais si les « pierres isolées de l'édifice moléculaire, certes très complexe, « des divers amidons sont, ou plutôt semblent être identiques, « peut-on en inférer que leur *arrangement* structural est par- « tout le même ? C'est une question à laquelle on ne saurait « répondre dans l'état actuel des choses (9). »

L'amidon n'est pas un glucide pur, il renferme des constituants inorganiques. Payen et Persoz (10), en 1834, signalent que divers corps en proportion variable, adhèrent aux téguments; ils citent notamment le phosphate de chaux et la silice. En 1840, V. A. Jacquelin (11) recherche la proportion des substances inorganiques dans l'amidon. Il résulte de ses analyses que la fécule de pomme de terre renferme, par exemple : 0,30 % de cendres. Il a pu mettre en évidence la présence d'acide phosphorique et de chaux. Cet auteur a de même recherché la teneur de la fécule en azote, il en trouve jusqu'à 0,24 %. Les constituants azotés semblent être concentrés dans l'enveloppe du grain.

En 1904, Fernbach (12) montre que le phosphore que l'on rencontre dans les granules d'amidon en fait partie intégrante. Ce sont les granules les plus légers qui renferment le plus de phosphore; la différence de teneur en phosphore entre grain lourd et grain léger peut s'élever jusqu'à 50 p. 100, ce qui lui fait dire que : « Les petits granules de fécule représentent un noyau relativement riche en phosphore, sur lequel viennent se superposer, peu à peu, pour former des grains de plus en plus gros, des couches d'amidon exemptes de cet élément. » Comme constituant inorganique, l'amidon renfermerait de

l'acide phosphorique, de la silice, de la chaux, de la magnésie et des traces de soude.

M. H. Tryller (13), en 1920, montre que la composition des cendres varie dans de larges limites suivant l'eau qui a servi au lavage dans la préparation. Il traite deux échantillons de fécule dont l'un A est préparé avec de l'eau distillée, l'autre B avec de l'eau brute. Les résultats analytiques font l'objet du tableau suivant :

Résultats pour 100 grammes d'amidon

	SiO ²	P ² O ⁵	MnO	CaO	MgO	K ² O	Na ² O	Cendres totales
A	0,052	0,179	traces	0,010	0,009	0,070	0,007	0,331
B	0,041	0,168	traces	0,095	0,015	0,009	0,008	0,338

L'examen montre que les quantités des anions ne diffèrent pas d'une façon appréciable entre A et B. Les quantités des cations, au contraire, varient fortement. Les cendres de l'échantillon B n'ont pas notablement changé mais la chaux a considérablement augmenté; cette augmentation correspond à un appauvrissement en potasse.

Il y a donc eu échange entre les cations K et Ca, ce qui tend à prouver que si les cations se déplacent réciproquement, la composition des eaux de lavage doit avoir une répercussion sensible sur les qualités des amidons produits. L'auteur, traitant des échantillons d'un même lot de fécule, par des solutions salines différentes, constate que les lavages effectués soit à l'eau distillée, soit avec ces solutions salines, n'amènent aucune modification appréciable dans les quantités d'anions des constituants des cendres, tandis que les cations sont déplacés avec certitude. Cette propriété de l'amidon a amené à faire un rapprochement avec les actions permutoïdes des permutoïtes (14). Ces produits naturels ou artificiels ont, en effet,

la propriété d'échanger leurs cations contre ceux des solutions électrolytes avec lesquelles ils se trouvent en présence, sans que les anions soient modifiés. Ce qui caractérise les permutoïtes ce n'est pas leur composition chimique mais leur structure physique (15). Ce fait indique peut-être une constitution structurale particulière de l'amidon.

L'amidon est donc une substance nettement hétérogène constituée d'une part, par de la matière glucidique, d'autre part, par des électrolytes. Dans toutes les réactions que l'amidon engendrera, il sera toujours accompagné de ces électrolytes qui sont à considérer, soit comme des produits fortement adsorbés, soit comme des constituants intégrants de la molécule.

Ceci dit, il reste à savoir si la partie glucidique de l'amidon est homogène.

Th. de Saussure (16) a entrevu, en 1819, dans l'amidon, l'existence simultanée d'un corps soluble et d'un corps insoluble, mais ses expériences furent faussées par des fermentations.

La première notion nette d'une structure complexe remonte à Raspail (17) qui, en 1825, considère que le grain de fécule naturel est formé d'une masse gommeuse, entourée d'un tégument inattaquable par l'eau et les acides à froid.

Caventou (18), s'appuyant sur l'observation que l'iode colore en bleu toutes les parties de l'amidon, pense que ce dernier est homogène.

Guibourt (19), en 1829, admet que l'amidon est composé de deux matières distinctes, différant plus par leur forme que par leur nature chimique.

Guérin-Varry (20), en 1834 trouve, comme Raspail, deux parties différentes dans l'amidon et, avec Chevreul, donne le nom d'amidine à la partie soluble et celui d'amidin à la partie insoluble qu'il sépare de la première par la seule action de l'eau; l'amidin soluble serait le précipité qui se formerait lors de la concentration d'une solution aqueuse d'amidine. Suivant cet auteur, il y a 97 % d'amidine et 3 % d'amidin dans la fécule. Ce même auteur observe que l'amidon perd, au

contact des solutions diastasiques, la propriété de bleuir par l'iode, mais qu'il la reprend quand on le traite successivement par la potasse et l'acide acétique. Sans en rechercher la cause, il constate que l'empois de fécule, lorsqu'on le conserve pendant plusieurs jours, se charge de grumeaux et devient opaque.

A la même époque, Payen et Persoz (21), qui venaient de publier leurs premières recherches sur la diastase, font des observations semblables à celles de Guérin-Varry. Toutefois, ils donnent à l'amidine le nom d'amidone et celui de tégument au résidu non colorable à l'iode que l'on obtient en saccharifiant l'empois par le malt à 70-85°; ils évaluent la proportion de téguments à 3 % du poids de la fécule, soit dix fois moins que Guérin-Varry.

De 1834 à 1836, Guérin-Varry (22), démontre que la fécule crue n'est pas attaquée par la diastase à froid et que l'amidin n'est que très difficilement saccharifiable par l'acide sulfurique étendu et bouillant.

C. W. v. Naegeli (23) appelle granulose l'amidine de Guérin-Varry et de Chevreul.

H. T. Brown et J. Heron (24) changent le nom d'amidine en celui d'amylocellulose.

A. Meyer (25) croit que la partie non saccharifiable du grain d'amidon prend naissance au contact des réactifs qui servent à l'isoler et que, par conséquent elle n'y préexiste pas.

Bourquelot (26) suppose que le tégument est constitué par un mélange de plusieurs matières différentes. Ce tégument entourerait les grains d'amidon, en formant une enveloppe protectrice qui empêcherait l'action de l'amylase sur la fécule crue. La solubilité du tégument dans la potasse expliquerait très bien l'action gélifiante qu'exercent les alcalis sur les amidons crus.

En examinant un grain d'amidon au microscope, on aperçoit nettement des couches de matière concentrique. Sous l'influence de la chaleur et dans l'eau, les grains d'amidon se gonflent fortement et forment l'empois d'amidon. Le granule se présente alors comme une sorte de « vésicule ou de vessie

distendue par son contenu et retenue par une enveloppe extérieure » (27).

La présence de cette enveloppe a été rendue encore plus évidente par la méthode de M. W. Beijerinck (28) qui consiste à laisser arriver entre lame et lamelle, enserrant des grains d'amidon, gonflés à l'eau chaude, une solution de tanin. La membrane est très nettement différenciée; le tanin précipite la partie soluble de l'amidon, comme l'ont déjà signalé Persoz et Payen.

Le liquide de l'intérieur du sac ne diffuse que très difficilement, mais si la membrane est déchirée mécaniquement, le contenu du sac se mélange à l'eau. La partie intérieure du sac, c'est-à-dire la partie soluble de l'amidon est l'amidine de Th. de Saussure, de Guérin-Varry ou l'amidone de Payen et Persoz ou encore la granulose de C. W. v. Naegeli; l'enveloppe est l'amidon de Guérin-Varry, les téguments de Payen et Persoz, l'amylocellulose de Brown et Heron. Il semble donc que souvent des noms différents aient été donnés aux mêmes produits.

Pour étudier ces constituants, il est nécessaire de les isoler d'une façon parfaite.

Pour séparer la granulose de l'amylocellulose H. T. Brown et J. Heron, déjà cités, opèrent ainsi : un empois d'amidon à 5-6 % est traité à froid avec le dixième de son volume d'un extrait de malt fraîchement préparé.

La liquéfaction de l'empois est très rapide, elle ne dure que 4 à 8 minutes; à ce moment, la solution est filtrée. Sur le filtre reste l'amylocellulose; les produits de transformation de la granulose : amidon soluble et dextrines passent dans le filtrat. Celui-ci, qui était clair d'abord, se trouble peu à peu et finit par laisser déposer une certaine quantité d'amylocellulose.

L'avis de ces chercheurs est que l'amidon soluble et les dextrines sont capables de maintenir en solution une partie d'amylocellulose, mais ces produits, hydrolysés par l'amyrase du malt se transforment et l'amylocellulose se précipite. De leurs essais, il découle que la granulose est facilement solubilisée par l'extrait de malt à froid, contrairement à l'amylocellulose qui n'est pas attaquée. De plus, la granulose se colore en bleu par l'iode

et la partie non soluble en jaune. Ces colorations avaient déjà été observées par Walter Naegeli (29), mais elles peuvent présenter des stades intermédiaires : violet ou rouge.

Certaines substances se colorent en violet, en pourpre ou en rouge suivant la concentration en iode des solutions employées. D'après Duclaux (30), l'iodure d'amidon ne serait pas un composé chimique selon le sens habituel du mot. La formation des différents bleus d'iode n'étant pas une réaction chimique, le bleuissement par l'iode ne peut indiquer qu'une certaine structure physique des substances sur lesquelles il agit.

En 1904, M. L. Maquenne (31) met en doute l'existence de l'amylocellulose de Brown et Heron, dans les empois frais. Cet auteur prépare une empois d'amidon de 5-6 % et pour le rendre le plus homogène possible, il le chauffe à 120° et le refroidit brusquement, puis y additionne une certaine quantité d'extrait de malt fraîchement préparé. En opérant ainsi, il observe une saccharification complète de l'empois sans trace appréciable de résidu insoluble. Maquenne pense, de ce fait, que l'amylocellulose n'existe pas dans les empois frais.

Seuls les empois que l'on fait refroidir lentement ou que l'on conserve quelques heures à basse température se troublent après saccharification par apparition d'une matière amorphe, non colorable par l'iode, donc différente de l'amidon ordinaire ; traitée par la potasse, cette matière amorphe se colore à l'iode et peut se dédoubler sous l'action de l'amylase en dextrines et maltose.

M. Maquenne croit pouvoir assurer que l'amylocellulose que l'on supposait n'exister que dans l'amidon cru prend naissance spontanément dans un empois sous l'influence du temps et des matières étrangères. En résumé, l'amidon hétérogène donnerait naissance à un empois homogène qui deviendrait hétérogène par apparition d'une matière identique à l'amylocellulose.

C'est à cette réapparition d'amylocellulose que M. Maquenne donne le nom de rétrogradation. Cette rétrogradation est-elle bien un retour en arrière de l'amylocellulose solubilisée vers son état primitif insoluble ? La preuve ne semble pas en être

faite. MM. Fernbach et Wolff (32) montrent que le coagulum formé sous l'influence de l'amylo-coagulase ne renferme qu'une partie d'amylocellulose répondant à celle de Brown et Heron.

M. Maquenne est arrivé à isoler jusqu'à 28 % d'amylocellulose, Fernbach et Wolff ont coagulé jusqu'à 30 % de l'amidon utilisé; ces quantités dépassent de beaucoup celles de 2 à 5,50 % trouvées par Brown et Heron. Si donc l'amylocellulose et l'amidon rétrogradé sont identiques, il faut admettre que la rétrogradation de l'amylocellulose solubilisée vers son état insoluble se produit avec entraînement provoquant la formation d'amylocellulose rétrogradée aux dépens de la partie soluble du grain.

MM. Maquenne et Roux (33) pénétrés de cette observation, remplacent le nom d'amidon rétrogradé par celui d'amidon artificiel. Cet amidon artificiel ne semble pas être autre chose que la granulose d'amidon déjà signalée en 1840 par Jacquelin (34).

L'amylocellulose qui désignait la partie enveloppante du grain peut donc de même s'appliquer à la partie interne (la granulose) puisque ces deux produits sont identiques, ce qui amène M. Maquenne à remplacer le nom d'amylocellulose par celui d'amylose. Il remarque qu'en faisant bouillir de l'amidon avec de l'eau une partie se solubilise (amylose) une autre partie se gonfle et forme une masse gélatineuse, il lui donne le nom d'amylopectine. Par refroidissement, les amyloses peu solubles à froid, se séparent des amyloses solubles dans les mêmes conditions, formant avec l'amylopectine les grumeaux caractéristiques de l'empois rétrogradé.

L'amylose de l'amidon naturel serait formée d'un mélange complexe dont les différents termes se distinguent par leur plus ou moins grande solubilité dans l'eau bouillante ou surchauffée; sous tous ses états de condensation, elle est soluble sans laisser de résidu dans les liqueurs alcalines; elle donne avec l'iode, une coloration bleue plus intense que celle de l'amidon entier dont elle possède tous les caractères microscopiques. Les amyloses solubles ne sont que des variétés d'amyloses renfermant surtout les termes inférieurs de la série.

L'amylopectine serait un corps gélatineux insoluble ou peu

soluble dans l'eau et dans les alcalis; elle est composée d'un mélange d'amylopectines sous différentes condensations et elle ne semble pas se colorer à l'iode. En milieu liquide, les amylopectines se gonflent beaucoup, en donnant une masse mucilagineuse.

Toujours suivant ce même chercheur, la composition de l'amidon est représentée par : $(C^6H^{10}O^5)^nH^2O$ mais la valeur du coefficient n , qui représente le degré de condensation, est très difficile à déterminer. L'amidon n'a pas de poids moléculaire bien fixé parce qu'il est un complexe, un mélange de corps homologues, probablement très nombreux qui sont certainement très dissemblables, par la grandeur du coefficient n .

Avec son collaborateur M. Roux, il constate, en comparant entre elles les colorations que prennent en présence d'iode, d'une part, les empois d'amidon, d'autre part, les solutions d'amylose (amidon artificiel), à égale concentration, que la coloration bleue de ces dernières est plus intense. La différence mesurée au colorimètre est de un quart environ, d'où la conclusion que l'amidon naturel renferme à peu près quatre cinquièmes d'amylose et un cinquième de produits non colorables (amylopectine).

Un appui à ces proportions avait cru être observé par la marche de la saccharification : un empois d'amidon, soumis à 50°, à l'action de l'amylase, se saccharifie en deux phases, la première, rapide, aboutit généralement à la production de 80 % de maltose; le résidu, c'est-à-dire les dextrines résiduelles, ne s'hydrolysent que très lentement, au cours de la seconde phase; ceci est un fait connu (35). La partie facilement saccharifiable serait l'amylose et la partie difficilement attaquable, l'amylopectine. A l'appui de cette hypothèse, M. Roux (36) a montré que de l'amylose pure est rapidement et complètement saccharifiée.

Plus tard, ce même auteur, en collaboration avec M. Maquenne, a observé que la marche de la saccharification est complètement modifiée par emploi d'un extrait de malt « autoexcité » par abandon à lui-même en présence d'un antiseptique, ou « excité » par addition d'acide dans des propor-

tions bien étudiées. Sous certaines conditions, la saccharification serait complète d'emblée.

Il résulte que la vitesse de saccharification et la marche de celle-ci dépendent plus d'autres facteurs que du rapport amylose : amylopectine.

Mme Gatin-Gruzewska (37) isole, de l'amidon mis en œuvre, 40 à 45 % de l'amylopectine postulée par Maquenne.

M. Ch. Tanret (38) trouve, par sa méthode, 70,5 % d'amylopectine dans l'amidon de bananes et 67,5 % dans l'amidon de blé.

M. Samec et ses collaborateurs (39) arrive à 87 % d'amylopectine. Suivant ces auteurs, il y aurait plusieurs amylopectines : amylopectine I, amylopectine II. L'amylose prend le nom d'amyloamylose.

M. J. Mellanby (40) pense avoir isolé trois amyloses : amylose alpha, bêta, gamma.

MM. A. R. Ling et D. R. Nanji (41) trouvent que l'amidon renferme 33 % d'amylopectine quelle qu'en soit l'origine.

Avec MM. H. Pringsheim et K. Wolfsohn (42) l'amidon ne donne que 13 % d'amylose, le reste étant, à leur avis, de l'amylopectine

M. Pictet (43) avec ses collaborateurs, a essayé d'élucider la constitution de l'amidon par l'étude des produits de sa dépolymérisation par dissociation thermique. En chauffant rapidement de l'amidon à 210° sous une pression réduite (12 à 15 mm), il obtient un lévoglucosane cristallisable, non fermentescible qui, après chauffage en présence de SO^4H^2 , est totalement transformé en glucose.

En chauffant de l'amidon dans du glycérol, à 200°-210°, il se dépolymérise avec le traitement thermique, donnant successivement les substances suivantes : amidon → amidon soluble → hexahexosane ($\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$)⁶ → trihexosane ($\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$)³ → glucosane ($\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$).

Irvine et Mac Donald (44) ont démontré, en 1926, qu'on peut obtenir, par méthylation de l'amidon, un amidon triméthylé, hydrolysable en triméthyl-2-3-6 glucose. Il s'ensuit

que les mêmes groupes oxhydryles sont libres dans l'amidon et dans la cellulose; les atomes de carbone 4 et 5 sont occupés par cyclisation ou enchaînement. Cette découverte a été confirmée par Haworth, Hirst et Webb (45) et par Irvine (46) lui-même en 1929.

D'autre part, l'amidon donne des dérivés du maltose par dégradation enzymatique, mais également, d'après Karrer (47), par réactions chimiques, ce qui permet de supposer que le maltose est préformé dans l'amidon.

De leurs recherches, MM. K. H. Meyer, H. Hopff et H. Mark (48) tirent la conclusion que l'enchaînement des restes de glucose de l'amylose est identique à la liaison de deux restes de glucose dans le maltose.

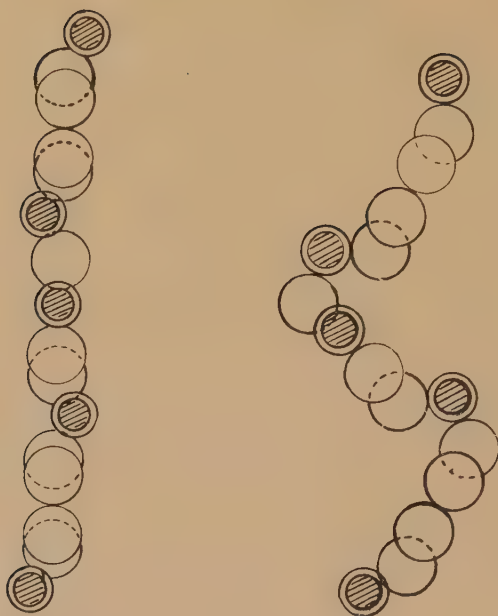
De même que dans le cas de la cellulose, chaque pont glucosidique n'est tout à fait équivalent qu'à celui qui suit la liaison voisine; au point de vue stérique deux ponts glucosidiques voisins ne sont pas égaux.

Les restes de glucose de l'amidon sont disposés en forme de vis hélicoïdale. Tandis que les chaînes de cellobiose (élément constitutif de la cellulose) sont étirées, celles du maltose (élément constitutif de l'amidon) sont disposées en forme de zig-zag (Voir fig. 58, page 206).

Cette manière de concevoir la construction de la cellulose et de l'amidon permet d'expliquer l'action différente de l'eau sur ces corps. L'eau ne peut pas pénétrer, ou difficilement, entre les micelles de la cellulose car les chaînes de cellobiose sont très serrées. Par contre, l'amidon, contenant de l'eau de cristallisation, peut s'hydrater beaucoup plus fortement que la cellulose.

L'analyse de l'amidon, au moyen des rayons X, n'a pas encore donné de résultats précis (49).

La grande variabilité et le peu d'homogénéité des préparations d'amidon semblent indiquer que les longueurs de ses chaînes sont moindres que celles de la cellulose; de plus, comme les micelles d'amidon ne se laissent que très difficilement orienter parallèlement, soit par étirage, soit par poussée, comme il l'a été constaté à l'Institut du Kaiser Guillaume



*coupe de la chaîne de
valence supérieure
de la cellulose.*

*coupe de la chaîne de
valence supérieure
de l'amylose.*

*Les figures montrent les
anneaux de glucose vus de côté.
Les atomes de C sont figurés en blanc
" " " O " " " rayé.*

Fig. 58

et par Meyer et ses collaborateurs, on peut supposer, comme il vient de l'être dit, que les chaînes sont courtes et non disposées en faisceaux parallèles mais selon un autre principe qui n'est pas encore connu.

CHAPITRE II

L'alcali d'amidon

A. — GÉNÉRALITÉS

De l'amidon, mis en présence d'une lessive alcaline, donne une masse gonflée qui se dissout progressivement dans le liquide de trempage.

L'interprétation des phases de l'alcalinisation de l'amidon a posé les mêmes points d'interrogation que pour l'alcali de cellulose, à savoir : l'alcali d'amidon est-il un composé défini? L'alcali est-il combiné ou adsorbé?

Les opinions varient avec les auteurs.

Fouard (50) nie l'existence d'une combinaison chimique de l'alcali avec l'amidon; il arrive aux conclusions suivantes :

1° Il n'existe aucun composé chimique d'amidon et de potasse;

2° La potasse provoque une désagrégation de la molécule;

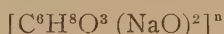
3° Il peut exister une réaction d'absorption de l'alcali par le produit de désagrégation du complexe amidon.

Contrairement, Pfeiffer et Tollens (51) admettent l'existence d'alcali d'amidon : $C^{24}H^{41}O^{21}K$ et $C^{24}H^{41}O^{21}Na$

Lintner (52) se tourne aussi vers un composé chimique.

M. Ernst Stern (53) croit, ce qui semble logique, qu'il y a analogie de réaction entre l'amidon et la cellulose et qu'il faut admettre la formation d'amylates comme on admet celle de cellulosates. Il pense que la fixation de l'alcali croît quand croît la concentration des lessives (ce qui est vrai dans le cas de l'alcali de cellulose) et qu'elle peut surpasser le rapport : $C^6H^{10}O^5$: NaOH.

D'après MM. Ost, Westhoff et Gessner (54), l'amidon en présence d'une lessive alcaline, donnerait un amidon disodique :



L'alcali d'amidon de pomme de terre a été étudié en vue d'essayer son emploi comme colle végétale, mais cette dernière n'a pas donné satisfaction car son pouvoir collant, grand au début, était en diminution constante, par suite de la perte de fluidité et d'élasticité. L'augmentation de la viscosité est due à un phénomène analogue à celui étudié par M. Maquenne (55) dans les empois d'amidon : les amyloses, préalablement dissoutes ou en suspension dans la lessive alcaline, rétrogradent, c'est-à-dire se déshydratent et flocculent dans l'hydrosol, augmentant la viscosité.

Cette rétrogradation est surtout observable avec des lessives peu concentrées, car à partir d'une certaine concentration, l'action de dépolymérisation de la soude sur le complexe moléculaire amidon, produit un démembrement hydrolytique en éléments plus simples, ce qui tend à diminuer la viscosité.

Cette régénération d'amyloses peut être suivie au viscosimètre et M. Stern, déjà cité, a donné, sans la commenter, la figure suivante qui montre la direction des courbes des viscosités d'un alcali d'amidon à 33 % d'amidon. Les pourcentages, en regard de chaque courbe, indiquent les teneurs en NaOH de l'alcali d'amidon avant dilution, les taux de ces dilutions sont indiqués sous les pourcentages.

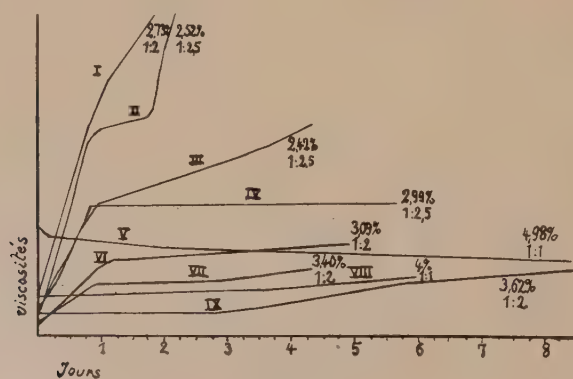


Fig. 59

Nous avons désigné par un chiffre romain chaque courbe de la figure primitive de M. Stern, en vue de faciliter la compréhension de nos commentaires.

Dans le tableau suivant sont indiquées les caractéristiques des alcalis d'amidon correspondant aux différentes courbes :

Numéro de la courbe	% NaOH dans l'alcali d'amidon initial	Taux de dilution
I	2,73	1 : 2
II	2,52	1 : 2,5
III	2,42	1 : 2,5
IV	2,99	1 : 2,5
V	4,98	1 : 1
VI	3,09	1 : 2
VII	3,40	1 : 2
VIII	4,00	1 : 1
IX	3,62	1 : 2

Etant donné les dilutions différentes, toutes les courbes ne sont pas comparables. Nous avons rangé en trois groupes les alcalis d'amidon ayant été dilués dans les mêmes conditions :

Premier groupe, dilution 1 : 2 courbes I, VI, VII, IX.

Deuxième groupe, dilution 1 : 2,5, courbes II, III, IV.

Troisième groupe, dilution 1 : 1, courbes V, VIII.

De plus, dans chaque groupe, pour mieux comparer la direction des courbes, nous les avons théoriquement toutes ramenées à la même viscosité initiale. Pour obtenir ce résultat, il suffit de mener, en partant toujours d'un même point, des parallèles aux courbes. Pour chaque groupe, nous avons établi un graphique; nous devons signaler, comme cela se conçoit, que nous ne recherchons pas des comparaisons exactes entre les grandeurs des viscosités mais des vues d'ensemble des directions des courbes.

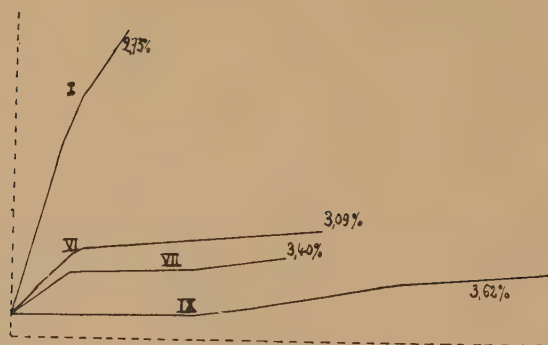


Fig. 60

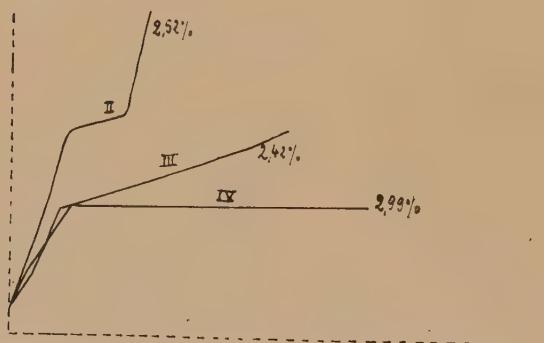


Fig. 61

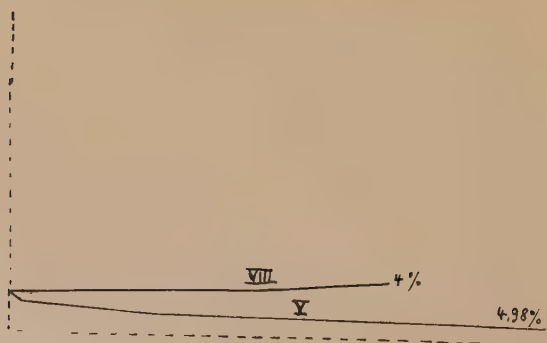


Fig. 62

De l'examen de ces trois graphiques, il résulte que :

1° Toutes les courbes, sauf V, montent plus ou moins ;

2° En général, la montée est d'autant plus rapide que la courbe correspond à un alcali de faible teneur en hydroxyde de sodium.

3° En général, toutes les courbes, sauf V, VIII, IX, commencent par une montée rapide qui se ralentit ; ce phénomène peut recevoir l'explication suivante : pendant le premier âge, la rétrogradation est forte, ce qui augmente la viscosité, mais bientôt, la soude provoque un démembrement du complexe moléculaire amidon, ce qui tend à diminuer la viscosité ; à ce moment, la rétrogradation et le démembrement se contrarient.

Dans chaque groupe la montée est d'autant plus accentuée que le % sodique est faible, ce qui s'explique par une action contrariante affaiblie de la soude (exception : courbe II).

Les courbes VIII et IX qui n'ont pas, dans une première phase, une montée rapide, correspondent à des alcalis d'amidon de teneur relativement forte en soude (4 % et 3,62 % NaOH), ce qui montre que la rétrogradation l'emporte de peu sur le démembrement du complexe amidon.

Dans la courbe V, correspondant au plus fort % sodique, la ligne des viscosités s'annonce par une descente progressive ; dans ce cas, l'action de dépolymérisation de la soude l'emporte sur la rétrogradation qui n'est plus observable.

Suivant MM. H. Ost, F. Westhoff et L. Gessner (56), de l'amidon purifié, après avoir subi, durant 21 jours, l'action d'une lessive de soude à 10 % donne, à l'iode, la même coloration bleu soutenu que l'amidon frais. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling et a le même pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +195$ à $+196$ que l'amidon frais. Néanmoins, ces auteurs admettent, comme il le semble logique, que la grande molécule d'amidon $(C^6H^{10}O^5)^n$ a subi un rapetissement, non démontrable par les réactions usuelles.

B. — PRÉPARATION DE L'ALCALI D'AMIDON

Le trempage de l'amidon ne peut se faire, comme celui de la cellulose, avec un excès de soude par suite de la dissolution des amyloses.

Pour obtenir un alcali d'amidon homogène, la préparation doit être conduite minutieusement. Si la lessive alcaline est versée directement sur l'amidon, celui-ci s'agglutine et forme de gros grumeaux dont la couche extérieure, gélifiée, s'oppose à la pénétration de la soude; de tels grumeaux laissés plusieurs jours dans la lessive (sans agitation) présentent encore, au milieu d'une masse translucide, de l'amidon inattaqué. Même avec une agitation énergique, il est très difficile de dissoudre ces agglomérés.

L'amidon peut être alcalinisé par de faibles lessives. M. E. Stern (57), en agitant, pendant 4 heures, 10 grammes d'alcali d'amidon (30,33 % d'amidon, 2,47 % NaOH) délayés dans 15 cm³ d'eau, avec 200 cm³ de potasse alcoolique (composée de 160 cm³ de potasse à 60 gr au litre et 40 cm³ d'alcool de densité 0,820 et de pureté 91 %) trouve que sur 162 grammes d'amidon sont liés 40 grammes de NaOH (les résultats étant calculés en NaOH qui se comporte entièrement comme KOH).

Ceci indique que des lessives de faible teneur en hydroxyde de sodium (environ 5 % NaOH en volumes) sont capables d'engendrer de l'alcali d'amidon : $C^6H^{10}O^5$: NaOH.

Pour l'étude du comportement viscosimétrique de l'alcali d'amidon, nous avons préparé celui-ci de la façon suivante :

100 grammes d'amidon sont parfaitement délayés dans 1.500 grammes d'eau, puis, au cours d'une agitation régulière, nous avons ajouté lentement 1.000 grammes de lessive contenant 350 grammes de NaOH. L'eau d'humidité de l'amidon est comptée comme eau de dilution.

Il faut éviter l'inclusion de bulles d'air à l'intérieur de la masse visqueuse, ce qui peut être obtenu par traitement méthodique. Pour plus de sûreté et afin d'éviter l'erreur provoquée par les bulles d'air sur les mesures viscosimétriques, le vide est mis un certain temps sur les flacons aussitôt la préparation de l'alcali d'amidon.

C. — FACTEURS INFLUENÇANT LA VISCOSITÉ DE L'ALCALI D'AMIDON

Contrairement à l'alcali de cellulose, l'alcali d'amidon est un produit visqueux, dont les changements de viscosité nous permettent de suivre exactement sa maturation.

Nous avons successivement examiné les divers facteurs influents sur la viscosité de l'alcali d'amidon.

Les mesures de cette dernière furent effectuées avec un viscosimètre constitué par un tube de verre, effilé et ouvert à sa partie inférieure, d'un diamètre intérieur de 20 mm; sur ce tube sont gravés deux repaires, espacés l'un de l'autre de 10 cm. Au-dessus du repaire supérieur le tube a encore 6 cm de hauteur et se termine par un évasement en forme d'entonnoir; entre le repaire inférieur et l'orifice existe une hauteur de 9 cm. L'ouverture est étudiée de telle manière qu'un faible écart de la composition des alcalis d'amidon provoque une différence sensible dans le temps d'écoulement, en secondes, qui représentera la viscosité. De l'huile de ricin pure à 20° s'écoule en 73 secondes.

Comme pour l'étude des caractéristiques de la viscose de cellulose, nous avons préparé une assez grosse quantité du produit à examiner, de façon à obtenir des résultats comparables aux résultats industriels.

a) *Influence de l'origine botanique de l'amidon sur la viscosité de l'alcali d'amidon qui en dérive.*

Les essais portent sur de l'amidon de maïs, de riz et sur de la fécule de pomme de terre et sont conduits à une température de 20°.

Respectivement, 117,2 g de fécule de pomme de terre, à 14,7 % d'humidité, 116 gr d'amidon de riz à 13,8 % d'humidité et 116,7 g d'amidon de maïs, à 14,3 % d'humidité, sont délayés dans 1.482,8 g, 1484 g, 1.483,3 g d'eau; on agite énergiquement, tout en ajoutant 1.000 g de lessive renfermant 350 g de NaOH.

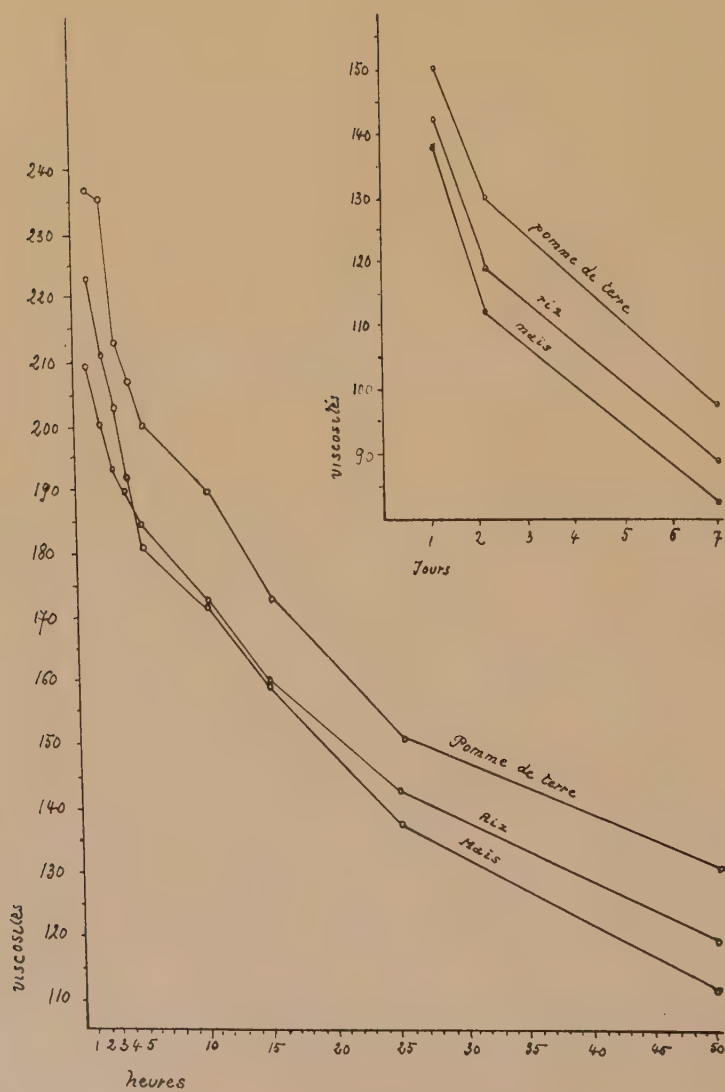


Fig. 63

Les mesures viscosimétriques sont faites également à 20°.

Age de l'alcali d'amidon	Viscosités des alcalis d'amidon de		
	Pomme de terre	Riz	Maïs
1 heure	237	209	223
2 heures	235	200	211
3 —	213	193	203
4 —	207	189	191
5 —	200	184	181
10 —	189	173	172
15 —	173	160	159
25 —	151	143	138
50 —	131	119	113
7 jours	98	89	83

Il résulte que les amidons d'origine botanique différente engendrent des alcalis d'amidon qui se comportent, de façon générale, d'une même manière, caractérisée par une baisse de viscosité assez régulière.

Les viscosités initiales varient avec les différents amidons. La rétrogradation n'est pas visible, ce qui semble indiquer que les amylopectines, en suspension dans la lessive sodique, qui a solubilisé les amyloses, sont rapidement démembrées par la soude et que l'action de dépolymérisation de celle-ci sur les amyloses en cours de rétrogradation devance la floculation.

b) *Influence des traitements chimiques préalables de l'amidon sur la viscosité de l'alcali d'amidon qui en dérive.*

La préparation des alcalis d'amidon (de maïs) est faite à 20°.

Respectivement 117,3 grammes d'amidon ordinaire à 14,8 % d'humidité, 118,9 gr d'amidon soluble à 15,9 % d'humidité, 117,2 gr de dextrines à 14,7 % d'humidité sont délayés dans 1.482,7 gr, 1.481,1 g, 1.482,8 grammes d'eau. Le mélange est agité et 1.000 gr de lessive renfermant 350 gr de NaOH sont ajoutés.

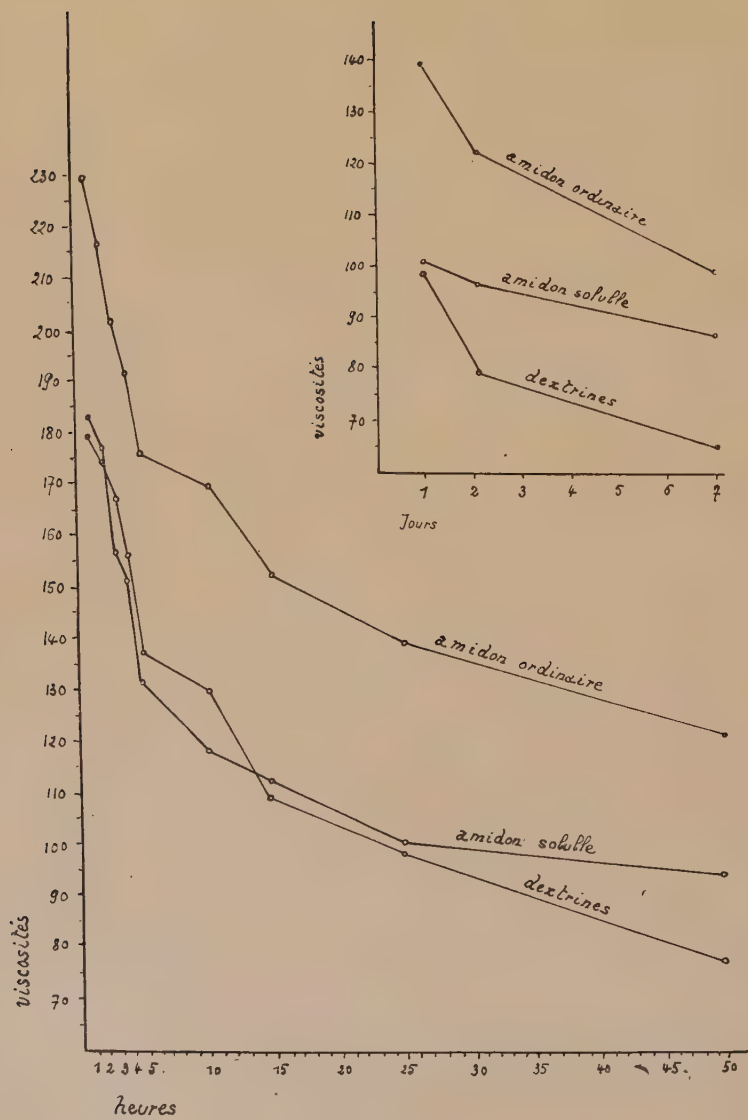


Fig. 64

Les mesures viscosimétriques sont faites à 20°.

La conservation est assurée dans un local où la température varie de 19 à 20°.

Age des alcalis d'amidons	Viscosités des alcalis d'amidon de		
	Amidon ordinaire	Dextrines	Amidon soluble
1 heure	229	179	183
2 heures	217	174	176
3 —	202	167	157
4 —	192	156	151
5 —	176	137	131
10 —	170	129	118
15 —	153	109	113
25 —	139	98	101
50 —	123	79	97
7 jours	99	66	87

Les amidons solubles et les dextrines engendrent des alcalis d'amidon qui ont des viscosités plus faibles que celles d'un alcali d'amidon ordinaire, préparé dans les mêmes conditions. Donc, moins la condensation d'un amidon est poussée, plus la viscosité de l'alcali d'amidon correspondant est faible, ce qui tend à montrer que l'action de la soude, diminuant la viscosité est bien une action de dépolymérisation du complexe amidon.

Nous avons vu, dans l'étude de l'influence de l'origine de la cellulose sur la formation de cellulose soluble dans l'alcali de cellulose, que plus une cellulose a subi la désagrégation de son complexe moléculaire, plus elle engendre de cellulose soluble, ce qui indique une dépolymérisation croissante. Ainsi, dans l'amidon, comme dans la cellulose, un rapetissement du facteur n (qui indique le degré de polymérisation) entraîne la formation de dérivés plus fluides.

c) *Influence de la concentration des lessives de trempage sur la viscosité de l'alcali d'amidon produit.*

Six échantillons, de chacun 117,3 gr d'amidon humide à 14,8 % d'eau, sont délayés avec 1.482,7 gr d'eau, à la température de 19°; ils reçoivent respectivement 1.000 gr de lessive, renfermant des poids différents de NaOH. Les alcalis d'amidon ainsi formés sont conservés à 19-20°; les viscosités sont déterminées à 20°.

Numéro des essais	Gr. NaOH dans l'alcali d'amidon	VISCOSITES DES ALCALIS D'AMIDON APRES :									
		5'	1 h.	2 h.	3 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	50 h.
1	100	227	210	198	191	187	177	168	162	152	143
2	150	232	215	205	193	183	171	162	150	141	136
3	200	233	219	206	190	176	160	146	131	127	119
4	250	242	223	205	184	172	155	143	133	128	121
5	300	249	227	203	179	162	151	137	126	117	112
6	350	256	231	202	174	158	149	133	121	114	99

Les viscosités initiales, mesurées 5 minutes après la mise en contact de l'amidon avec la lessive alcaline, sont d'autant plus élevées que le rapport soude : amidon est plus élevé. Ce rehaussement des viscosités initiales doit être attribué à la quantité croissante de soude qui diminue la fluidité du milieu.

Après 50 heures, les alcalis d'amidon qui ont reçu le plus de soude sont les plus fluides.

Pour tous les alcalis d'amidon, les viscosités descendent rapidement, dans une première phase, puis l'abaissement se ralentit fortement, sans s'arrêter. La baisse est d'autant plus rapide et importante que l'alcali d'amidon est plus riche en soude.

En résumé, comme pour l'alcali de cellulose, des concentrations croissantes de soude provoquent une dépolymérisation

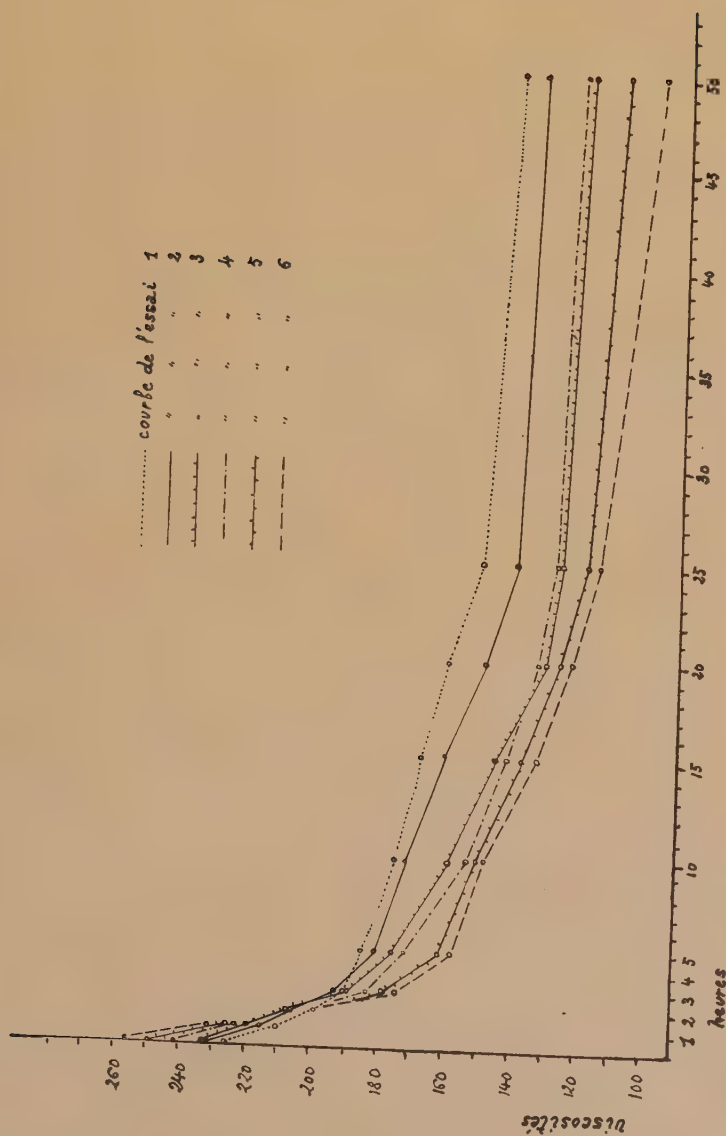


Fig. 65

de plus en plus énergique du complexe moléculaire et elle se manifeste ici par la baisse de la viscosité de l'alcali d'amidon.

Pour éviter l'erreur produite, dans l'évaluation de la viscosité, par des quantités différentes de NaOH, nous avons préparé des alcalis d'amidon de la façon suivante : 5 échantillons, de chacun 117,8 gr d'amidon humide, à 15,1 % d'eau, sont empâtés avec 1.000 gr d'eau; respectivement, ils reçoivent :

1. 1.000 gr de lessive contenant 350 gr de NaOH
2. 1.100 gr de lessive contenant 350 gr de NaOH
3. 1.200 gr de lessive contenant 350 gr de NaOH
4. 1.300 gr de lessive contenant 350 gr de NaOH
5. 1.482,2 gr de lessive contenant 350 gr de NaOH

L'essai 5 a ainsi reçu toute son eau en une fois.

Les échantillons, ainsi alcalinisés, sont conservés, pendant 46 heures, à 21°, puis ils reçoivent en grammes d'eau :

1	482,2 gr.	3	282,2 gr
2	382,2 gr	4	182,2 gr

A ce moment, les poids des réactifs mis en présence sont les mêmes. Après brassage énergique, puis repos de quelques heures, les viscosités sont mesurées, elles atteignent pour :

2	109	4	126
3	123	5	133

La viscosité de 1 n'a pu être faite car le mélange contenait des petits grumeaux.

Les résultats confirment les précédents.

d) *Influence de la température de maturation de l'alcali d'amidon sur sa viscosité.*

Six échantillons, de chacun 117,2 gr d'amidon humide, à 14,7 % d'eau, sont délayés dans 1.482,8 gr d'eau à une température de 19°, puis ils reçoivent, respectivement, 1.000 gr de lessive, contenant 350 gr de NaOH.

Les échantillons sont conservés à des températures différentes.

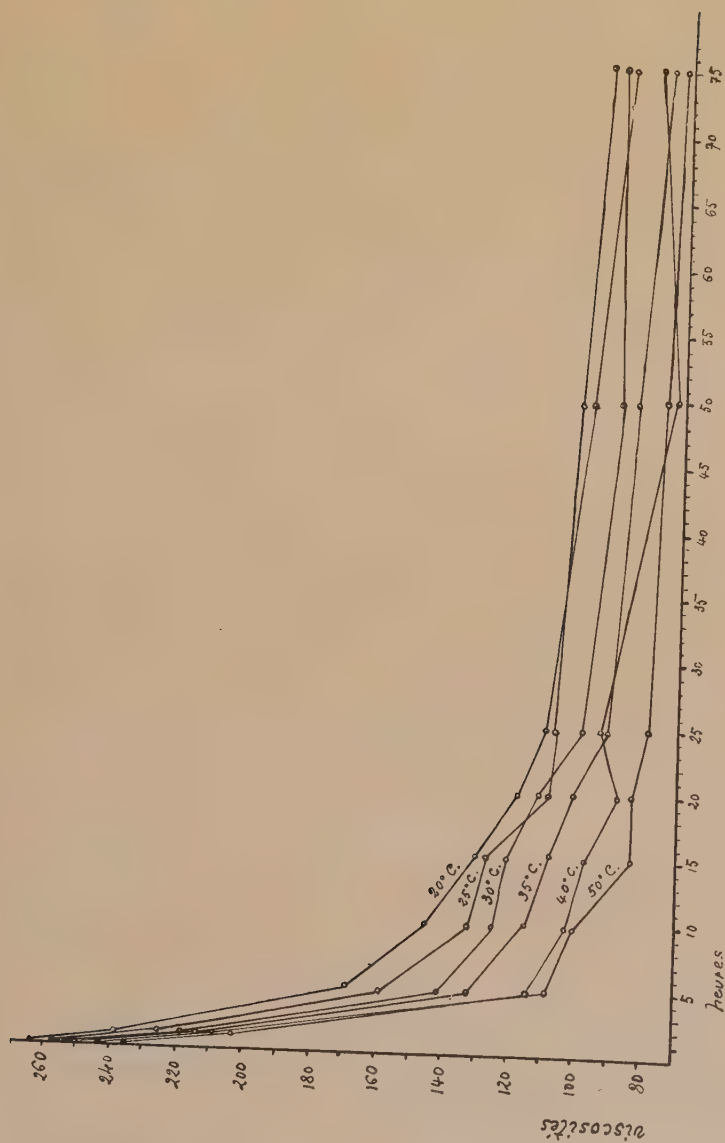


Fig. 66

Les premières mesures viscosimétriques sont effectuées à 19°, après 5 minutes de contact de l'amidon avec la lessive alcaline; les secondes mesures, après 1 heure, et les autres mesures sur des quantités d'alcali d'amidon prélevées sur chaque échantillon; les portions d'alcali d'amidon sont chambrées à 19-20°, pendant 30 minutes, au moins, et les viscosités recherchées.

Tempér ^{re} de maturation des alcalis d'amidon	VISCOSITES DES ALCALIS D'AMIDON APRES :								
	5'	1 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	50 h.	75 h.
20°	264	238	169	146	131	119	110	98	89
25°	257	226	159	133	128	109	108	102	96
30°	254	218	141	126	121	111	99	90	91
35°	250	214	132	115	110	101	91	84	76
40°	236	203	114	103	98	89	93	72	79
50°	243	209	109	100	83	83	80	74	72

L'examen du graphique de la page 221 montre, qu'en général, l'élévation de la température de maturation de l'alcali d'amidon abaisse sa viscosité; il s'ensuit que, comme pour l'alcali de cellulose, une haute température provoque un démembrement plus poussé du complexe moléculaire.

e) *Influence de l'agitation de l'alcali d'amidon sur sa viscosité.*

Deux alcalis d'amidon sont préparés normalement, à 20° : 117,3 gr d'amidon humide, à 14,8 % d'eau, délayés dans 1.482,7 gr d'eau, reçoivent 1.000 gr de lessive, contenant 350 gr de NaOH.

L'alcali d'amidon n° 1 est conservé au repos à une température de 20° alors que l'essai n° 2, à une température de 20° est agité dans un flacon, suivant le système employé pour la préparation de la viscosé de cellulose.

Les viscosités sont recherchées à 20°.

	VISCOSITES DES ALCALIS D'AMIDON APRES :									
	5'	1 h.	2 h.	3 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	50 h.
Avec repos	252	236	208	178	166	156	137	126	113	103
Avec agitation	256	231	200	165	148	130	118	109	98	87

L'agitation d'un alcali d'amidon abaisse peu sa viscosité.

f) *Influence du broyage de l'amidon sur la viscosité de l'alcali d'amidon produit.*

Deux échantillons, de chacun 116,1 gr d'amidon humide, à 13,9 % d'eau, sont alcalinisés de la façon suivante :

L'amidon est placé dans un mortier où il est déjà écrasé à l'état sec, au pilon, puis il est empâté avec 75 gr d'eau et un trituration actif est effectué. La pâte est alors étendue avec 1.408,9 gr d'eau et reçoit 1.000 gr de lessive, contenant 350 gr de soude.

L'échantillon 2 est alcalinisé normalement mais sans broyage.

Les viscosités sont recherchées à 20°.

N° de l'essai	VISCOSITES DES ALCALIS D'AMIDON APRES :									
	5'	1 h.	2 h.	3 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	50 h.
1	228	203	192	171	152	130	111	99	90	86
2	248	233	206	179	163	144	130	118	109	93

Un traitement mécanique énergique de l'amidon entraîne une baisse de la viscosité de l'alcali d'amidon qui en dérive. Donc, comme pour la cellulose, la destruction des agrégats d'amidon, en augmentant la surface d'action, permet une dépolymérisation plus prononcée de la soude sur les complexes moléculaires.

Comparativement avec la cellulose, les résultats semblent être de moindre importance pour l'amidon car la baisse de viscosité, indiquant le démembrement, n'est que faible.

g) *Influence de la durée de maturation de l'alcali d'amidon sur sa viscosité.*

Comme nous l'avons remarqué dans tous les essais sur les alcalis d'amidon, ceux-ci deviennent plus fluides par vieillissement, ce qui indique un démembrement du complexe amidon par la soude; l'action de dépolymérisation de cette dernière est surtout énergique dans le premier âge. Il s'ensuit une analogie avec la cellulose.

h) *Influence d'un traitement thermique préalable de l'amidon sur la viscosité de l'alcali d'amidon résultant de ce dernier.*

Trois échantillons d'amidon sont conditionnés, pendant 96 heures, à respectivement, 50°, 75°, 100°, puis transformés, à 20°, en alcalis d'amidon par la méthode ordinaire.

Les viscosités sont recherchées à la température de 20°.

Température du condi- tionnement préalable	VISCOSES DES ALCALIS D'AMIDON APRES :									
	5'	1 h.	2 h.	3 h.	5 h.	10 h.	15 h.	20 h.	25 h.	50 h.
50°	229	203	185	169	142	133	118	102	97	88
75°	212	198	172	156	134	119	107	98	90	82
100°	194	174	159	147	123	111	101	87	81	73
Sans Condi- tionnem ^t	256	231	202	174	158	149	133	121	114	99

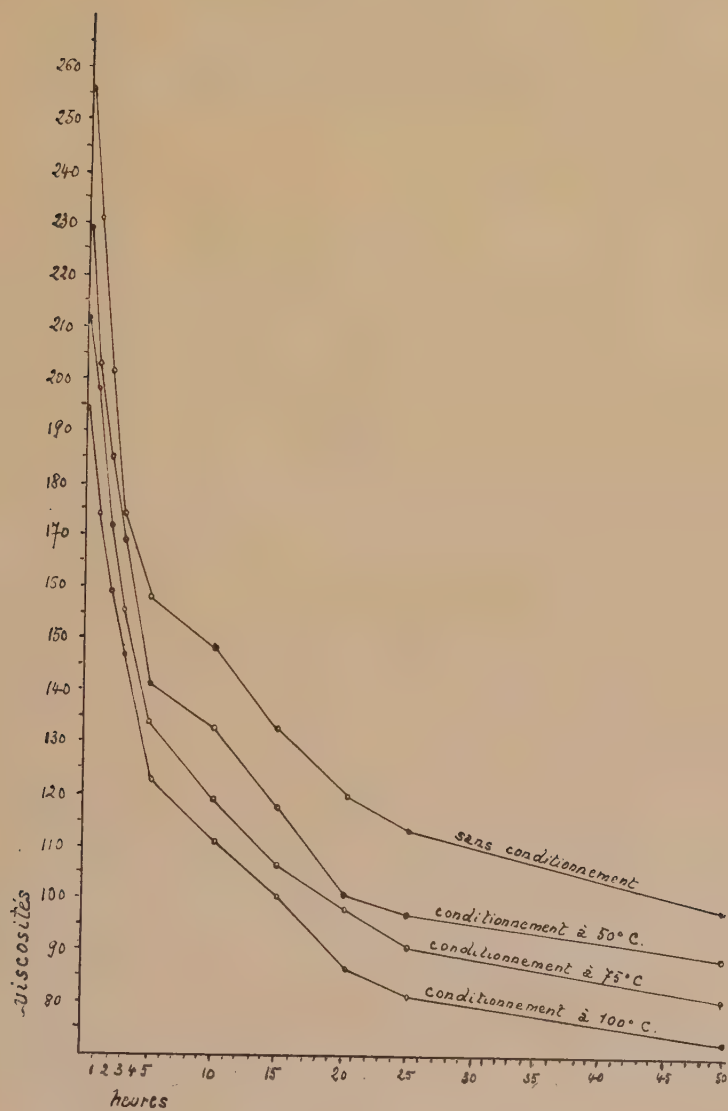


Fig. 67

Comme pour la cellulose, un traitement thermique provoque sur l'amidon une dislocation moléculaire sensible.

CHAPITRE III

La viscosé d'amidon

A. — PRÉPARATION DE LA VISCOSÉ D'AMIDON

La viscosé d'amidon fut décrite pour la première fois, à notre connaissance, en 1907, par Charles-Frédéric Cross, Edward John Bevan et John Frédéric Briggs (58).

Les multiples analogies existant entre la cellulose et l'amidon, semblaient permettre de dire, à priori, que la viscosé d'amidon prendrait naissance parallèlement à la viscosé de cellulose, dans des conditions analogues de réactions. Expérimentalement, il est difficile d'obtenir une viscosé d'amidon homogène, en suivant la marche employée pour une viscosé de cellulose : l'alcali d'amidon ne se sulfocarbonate qu'imparfaitement et la dissolution présente en suspension des parties non dissoutes.

L'alcali de cellulose est un produit floconneux dont la cellulose alcalinisée peut être touchée facilement par le CS^2 , lors de la sulfocarbonatation par suite de cet état spongieux. Contrairement, l'alcali d'amidon est une matière très visqueuse, dans laquelle il est impossible de répartir uniformément le CS^2 . Le sulfure de carbone doit être ajouté à l'amidon avant l'alcalinisation ; c'est ce que font MM. Cross, Bevan et Briggs qui mouillent l'amidon par CS^2 puis ajoutent ensuite une solution de soude à 15-20 %. MM. H. Ost, F. Westhoff et L. Gessner (59), délayent l'amidon dans le sulfure de carbone et ajoutent au mélange une lessive de 10 à 20 % de NaOH.

Nous pensons, comme ces chercheurs, qu'il faut humidifier l'amidon par le sulfure de carbone, mais nous préférons ensuite délayer celui-ci, ainsi mouillé par le CS_2 , dans de l'eau. Le sulfure de carbone reste bien attaché aux complexes moléculaires de l'amidon dissous et ne se sépare plus par décantation comme il le fait s'il est émulsionné dans l'eau. Ensuite, nous ajoutons la lessive alcaline appropriée; en opérant ainsi, il ne se forme pas de grumeaux, si difficiles à dissoudre par la suite; le sulfure de carbone est réparti dans la masse sous forme de gouttelettes finement divisées. De plus, en n'employant par analogie avec la cellulose, que 35 kilogrammes de CS_2 pour 100 kilogrammes d'amidon, celui-ci n'est pas toujours uniformément humidifié, et si l'on y ajoute une lessive concentrée, il se forme rapidement une colle très visqueuse, dans laquelle le sulfure de carbone n'est pas réparti uniformément.

MM. Ost, Westhoff et Gessner (60) utilisent de 20 à 25 cm^3 de CS_2 pour 10 gr d'amidon; MM. Cross, Bevan et Briggs (61) de 11 à 12 gr de CS_2 pour moins de 22 gr d'amidon sec; M. Stern (62), dans ses essais, a employé de 35 à 50 gr de CS_2 pour 50 gr d'amidon. Ces auteurs firent usage d'un fort excès de sulfure de carbone qui leur permit de mouiller totalement et uniformément leur amidon, mais industriellement, il serait impossible d'employer des rapports d'amidon : sulfure de carbone aussi élevés.

Pratiquement, pour nos essais, nous avons pulvérisé, sur de l'amidon non conditionné, du sulfure de carbone à raison de 35 gr pour 100 gr d'amidon théoriquement sec; le mélange est agité pour que l'amidon absorbe le CS_2 par imbibition, d'une façon aussi homogène que possible.

Le produit humidifié par le sulfure de carbone est ensuite délayé dans une lessive alcaline qui pourrait être de faible teneur en hydroxyde de sodium, mais, à notre avis, une telle lessive n'est pas à conseiller pour les raisons exposées dans la première partie de notre travail, lors de l'étude de l'influence de la concentration des lessives de trempage sur la sulfocarbo-nation de l'alcali de cellulose.

Nous avons vu qu'avec des alcalis de cellulose alcalinés par

des lessives de faible teneur en NaOH, le CS^2 réagissait rapidement avec la soude libre; de ce fait, une quantité appréciable de CS^2 est perdue et la sulfocarbonatation est contrariée. Pour éviter cette liaison rapide: $\text{NaOH} : \text{CS}^2$, il faut alcaliniser avec des lessives d'environ 15 % de NaOH. Dans ce but, 100 gr d'amidon théoriquement sec, placés dans un flacon bouchable hermétiquement, sont humidifiés par 35 grammes de CS^2 , puis délayés dans 450 grammes d'eau. Quand le mélange est homogène, 150 grammes de lessive contenant 87,5 gr de NaOH sont ajoutés.

Dans chaque essai, nous avons employé un poids d'amidon humide tel qu'il renferme exactement 100 grammes d'amidon théoriquement sec; l'eau hygroscopique est comprise dans les 450 grammes d'eau de délayement.

Le flacon fermé est agité pendant 2 heures d'un mouvement régulier. A ce moment sont additionnés 515 grammes d'eau, puis l'agitation est reprise durant 1 heure.

La viscose est ensuite laissée au repos; elle a sensiblement la composition suivante :

Amidon	8 %
NaOH	7 %
Eau	65 %

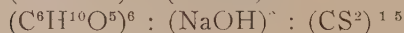
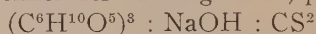
MM. Cross, Bevan et Briggs (63), sur une molécule d'amidon, humidifiée par plus d'une molécule de CS^2 , emploient environ 1,5 à 2,5 molécules de NaOH en solution à 20 %; ils pensent qu'il y aurait réaction dans les proportions :



MM. Ost, Westhoff et Gessner (64) utilisent, sur une molécule de $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ humidifiée par plusieurs molécules de CS^2 , au moins deux molécules de NaOH, en solution de 10 à 20 %; le xanthogénate primaire prendrait naissance dans les rapports :



M. Stern (65) indique que des rapports moins élevés peuvent donner des xanthogénates; par exemple :



B. — CONTROLE DE LA MATURATION DE LA VISCOSE D'AMIDON

Industriellement, le contrôle de la maturation de la viscose de cellulose se fait, outre les mesures viscosimétriques, par la détermination des indices de coagulation, au chlorure de sodium en général.

Cette dernière méthode ne pouvait être employée pour le contrôle de la maturité d'une viscose d'amidon car les solutions faiblement salines dissolvent rapidement le xanthogénate qui pourrait être régénéré. Des recherches de détermination de l'indice de coagulation par l'alcool à diverses dilutions sont restées vaines.

Ne pouvant déterminer les indices de coagulation, nous avons étudié la filabilité, qui est étroitement liée à celle-ci. Nous entendons par filabilité la propriété qu'a une viscose de donner un fil quand une goutte de celle-ci se détache d'un objet.

Dans ce sens, une méthode a été préconisée, en 1929, pour la viscose de cellulose, par MM. G. Kita et J. Sakurada (66). Une baguette de verre, d'un diamètre de 5,5 mm, plongée, à 1 cm de profondeur, dans la viscose, est retirée à une vitesse de 6 mm par seconde, à une température de 30°. La longueur du fil tiré est observée. Pratiquement, cette méthode est très délicate; elle ne nous a pas donné de bons résultats pour l'étude d'une viscose d'amidon.

Nous avons remarqué qu'une goutte de viscose, lorsqu'elle tombe sur un plan incliné avant que le fil qu'elle avait formé par étirage ne soit brisé, celui-ci vibrait d'une façon particulière avant de se rompre; le phénomène est très visible à l'œil; par contre, il est impossible de déterminer avec certitude le moment où un fil d'étirage se brise quand on laisse tomber normalement une goutte de viscose. Cette observation nous a amené à déterminer la filabilité en laissant tomber, à l'aide d'un compte-gouttes, des gouttes de viscose sur une tige de verre en position inclinée. Quand le fil d'étirage vibre, c'est

qu'il a touché la tige de verre, lorsqu'il est brisé avant de rencontrer celle-ci, aucune vibration ne se produit.

En élevant peu à peu le compte-gouttes, on arrive à déterminer, avec une grande précision, le moment où le fil est brisé avant de toucher la baguette inclinée. La hauteur d'étirage du fil est un indice de filabilité. Notre système est évidemment bien rudimentaire, tel qu'il est décrit, mais, étant donné sa très grande sensibilité, nous pensons qu'il pourrait être utile à l'examen des viscoses en usine.

Certainement faudrait-il le perfectionner : la baguette de verre inclinée serait placée au-dessus d'un réservoir destiné à recevoir les restes de viscoses ; au-dessus, serait située une planche épaisse, dans laquelle seraient percés, d'aplomb avec la tige de verre, des trous d'un diamètre tel qu'ils recevraient sans jeu, l'extrémité d'un compte-gouttes. Ce dernier devrait recevoir toujours le même écrasement pour rejeter la même quantité de viscoses ; il est fort possible d'arriver à ce résultat. Chaque trou serait déterminé par une graduation indiquant l'écartement de l'extrémité du compte-gouttes à la tige de verre.

Avec cette méthode nous avons pu déterminer que la filabilité de la viscoses d'amidon croît par maturation ; elle peut, après un mois de conservation à 20°-22°, donner des fils de plus de 10 cm de hauteur.

Nous avons observé que de la viscoses d'amidon, conservée dans un fort excès de CS_2 , se ramasse, après un certain temps, en une sorte de coagulum mou ; elle perd dans ce cas sa filabilité. Pendant un certain temps, elle reste soluble dans de l'eau pure, puis cette solubilité va en décroissant avec le vieillissement du coagulum. Quand celui-ci n'est plus que peu soluble dans l'eau, il l'est encore dans de faibles lessives alcalines, mais la concentration de celles-ci doit croître avec le temps de vieillissement pour obtenir une bonne solubilisation.

Les mesures viscosimétriques font l'objet du paragraphe suivant.

C. — FACTEURS INFLUENÇANT LA VISCOSITÉ DE LA VISCOSÉ D'AMIDON

Nous avons jugé utile de rechercher, comme pour la viscosé de cellulose, les facteurs qui modifient la viscosité de la viscosé d'amidon (de maïs).

Dans les essais qui suivent, nous ne décrivons pas spécialement, pour chacun d'eux, la méthode de préparation de la viscosé qui est, sauf indication contraire, celle déjà décrite. Quand la méthode est modifiée, sur un point, les autres restent inchangés.

a) *Influence de la durée de maturation de la viscosé d'amidon sur sa viscosité.*

Durée de maturation à 20°	Viscosités à 20°
2 heures	328
5 —	301
10 —	286
20 —	272
24 —	258
2 jours	221
3 —	203
4 —	188
5 —	176
6 —	166
7 —	158
8 —	149
9 —	141
10 —	132
20 —	94
30 —	76

En vieillissant, la viscosité de la viscosé d'amidon baisse toujours, contrairement à celle de la viscosé de cellulose.

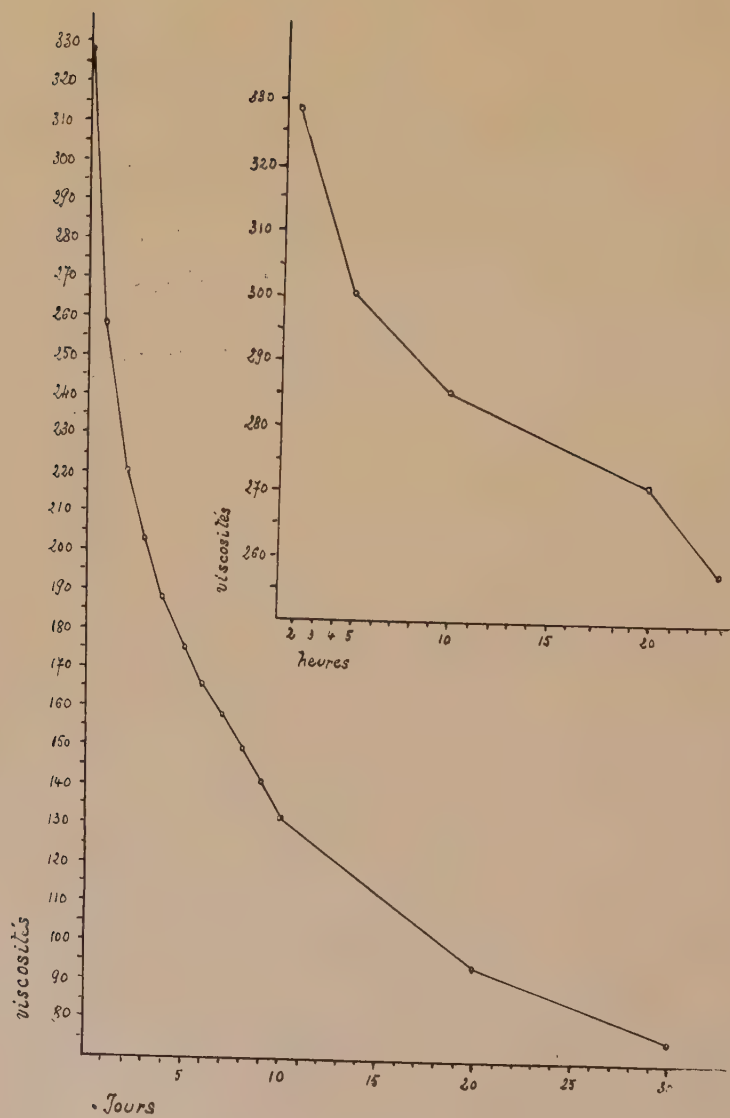


Fig. 68

La baisse est surtout rapide pendant le tout premier âge, elle se ralentit avec le temps sans s'arrêter.

Les courbes des viscosités de l'alcali d'amidon et de la viscosé d'amidon se conduisent d'une même façon, lors de leur vieillissement.

M. Stern (67), ayant poussé des investigations sur une durée plus grande, fait les mêmes constatations. Il prépare deux viscosés de la façon suivante :

Première viscosé :

50 gr d'amidon

30 gr de CS²

100 cm³ de lessive de soude à 25 %, le tout dilué dans

350 cm³ d'eau.

Deuxième viscosé :

50 gr d'amidon

35 gr de CS²

115 cm³ de lessive de soude à 25 %, le tout dilué dans

300 cm³ d'eau.

Les viscosités sont déterminées périodiquement.

Age des viscosés en jours	Viscosités de la 1 ^{re} viscosé	Viscosités de la 2 ^e viscosé
1	110,2	115,5
4	85	91,3
8	65	77,3
18	44,9	56,2
26	37,5	48
35	24,8	34
48	19,2	26,2
64	16,2	19,5
95	12,5	15

Le tableau leur a permis d'établir le graphique suivant :

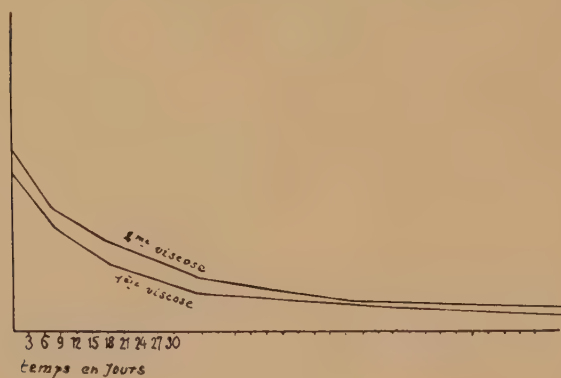


Fig. 69

MM. Ost, Westhoff et Gessner (68) observent la viscosité d'un xanthogénate pur.

Une viscose est préparée avec 21,6 gr d'amidon « déshydraté » et 160 cm³ de lessive de soude à 10 %. Le xanthogénate est purifié trois fois par précipitations et dissolutions répétées. En fin de compte, le xanthate est dissous dans 400 gr d'eau et la viscosité est suivie dans un viscosimètre d'Engler

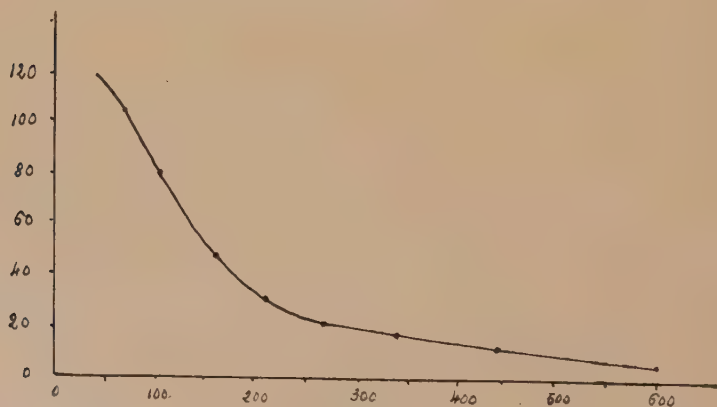


Fig. 70

L'examen du graphique leur a permis de dire que la viscosité tombe d'abord rapidement puis lentement par la suite.

La diminution de la viscosité n'est pas due à une hydrolyse, mais à une dépolymérisation de l'amidon provoquée par l'action de la soude sur ce dernier.

b) *Influence de la température de maturation de la viscosse d'amidon sur la viscosité.*

Des viscoses d'amidon sont conservées à des températures différentes; pour éviter les pertes de poids par évaporation, elles sont placées dans des flacons hermétiquement fermés. 50 cm³ de viscosse sont prélevés sur chaque échantillon et chambrés pendant environ 30 minutes à 20°, puis servent aux recherches des mesures viscosimétriques.

Age des viscoses	Viscosités de la viscosse conservée à 20°	Viscosités de la viscosse conservée à 25°	Viscosités de la viscosse conservée à 30°
2 heures	342	321	309
5 —	312	288	270
10 —	291	260	236
20 —	270	228	194
24 —	261	191	161
2 jours	218	166	142
3 —	207	137	119
4 —	192	121	107
5 —	168	111	92
10 —	132	102	73
20 —	109	91	67
30 —	78	71	66

Le graphique (p. 236) nous montre qu'une élévation de la température de maturation de la viscosse produit une baisse plus rapide de la viscosité; qu'après une maturation très longue les viscosités des viscoses chambrées à des températures différentes se rapprochent de valeurs voisines.

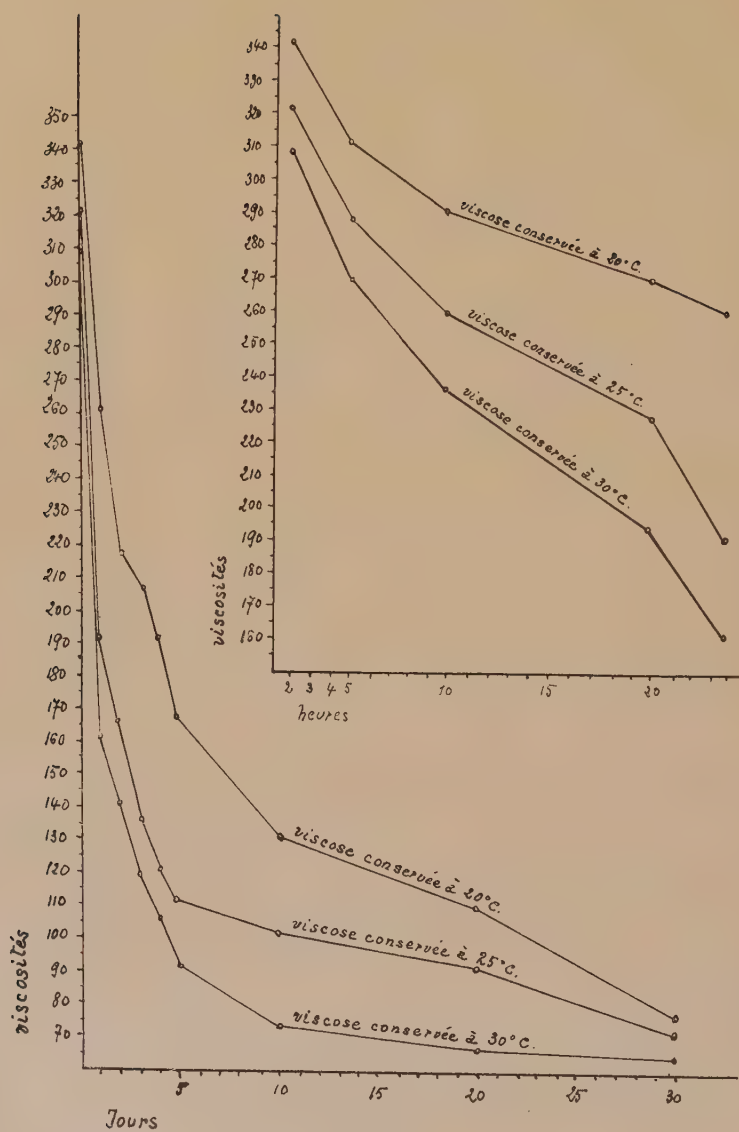


Fig. 71

c) *Influence de l'origine botanique de l'amidon sur la viscosité de la viscosé qui en dérive.*

Des viscoses sont préparées normalement avec de l'amidon de maïs, de riz et avec de la fécule de pomme de terre.

Age des viscoses	Viscosités de la viscosé de riz	Viscosités de la viscosé de maïs	Viscosités de la viscosé de fécule de pomme de terre
2 heures	229	319	352
3 —	221	303	329
4 —	214	292	303
5 —	209	286	296
10 —	198	268	289
20 —	189	253	268
2 jours	179	213	238
3 —	167	192	228
4 —	156	186	219
5 —	148	179	211
30 —	67	78	96

Les graphiques de la page 238 nous montrent que les amidons d'origine différente engendrent des viscoses qui se conduisent d'une même façon quant à la viscosité en général : baisse rapide dans le premier âge se ralentissant ensuite, sans s'arrêter ; les hauteurs des courbes seules varient.

Nous avons vu, en étudiant les alcalis d'amidon de ces divers amidons, que les viscosités baissent de même d'une façon semblable. Les courbes de viscosité de l'alcali de fécule et de la viscosé de fécule de pomme de terre sont plus élevées que celles des produits engendrés avec l'amidon de riz ou de maïs, ce qui semble indiquer qu'une forte viscosité de l'alcali d'amidon correspond à une forte viscosité de la viscosé d'amidon.

Après maturation très longue des viscoses, leurs viscosités tendent vers une même valeur.

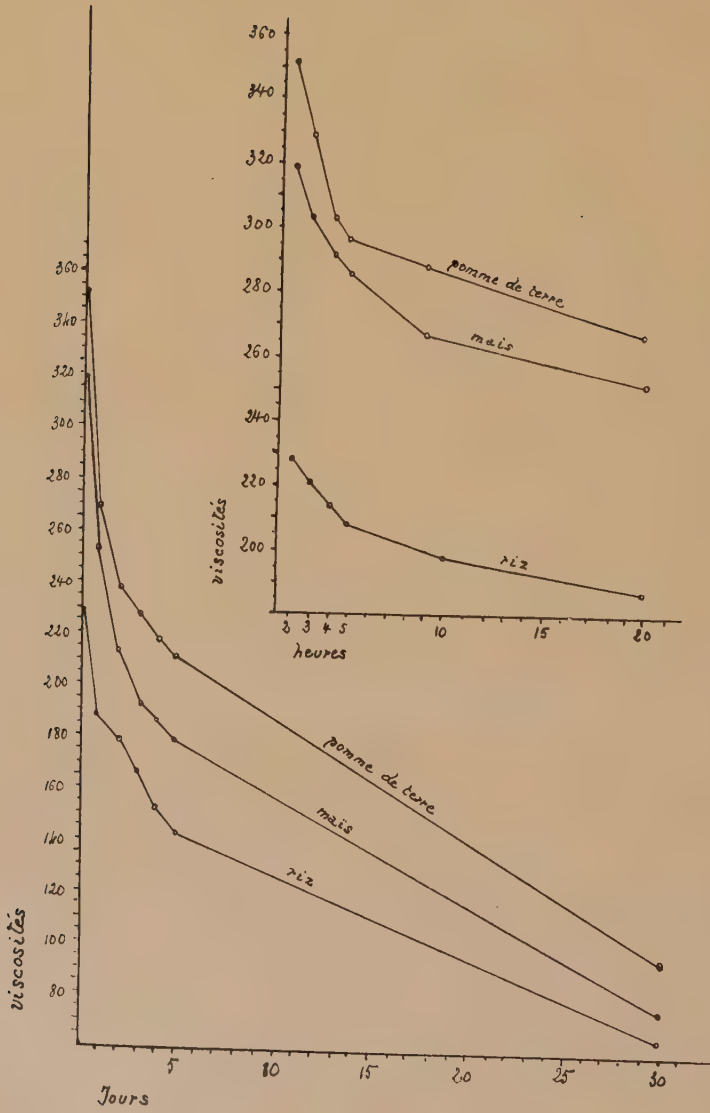


Fig. 72

d) *Influence des traitements chimiques préalables de l'amidon sur la viscosité des viscoses qui en dérivent.*

Les viscoses sont préparées normalement avec de l'amidon ordinaire de maïs, des dextrines et de l'amidon soluble.

Age des viscoses	Viscosités de la viscose d'amidon ordinaire	Viscosités de la viscose de dextrines	Viscosités de la viscose d'amidon soluble
2 heures	336	238	279
3 —	313	221	263
4 —	298	203	251
5 —	289	192	239
10 —	272	181	225
20 —	249	171	207
2 jours	201	155	186
3 —	186	140	173
4 —	182	128	157
5 —	174	119	142
30 —	80	63	76

L'amidon ordinaire, l'amidon soluble et les dextrines donnent des viscoses dont les viscosités se conduisent d'une même façon : baisse rapide dans le premier âge, se ralentissant par la suite, sans s'arrêter.

Les courbes de viscosités des viscoses d'amidon ordinaire, d'amidon soluble et de dextrines se conduisent comme celles des alcalis des mêmes produits.

Les viscosités des diverses viscoses tendent, après une longue maturation vers des valeurs rapprochées.

Dans les alcalis d'amidon, comme dans les viscoses d'amidon, les viscosités sont d'autant moins élevées que l'amidon est moins condensé.

MM. Ost, Westhoff et Gessner (69) ont écrit que l'amidon

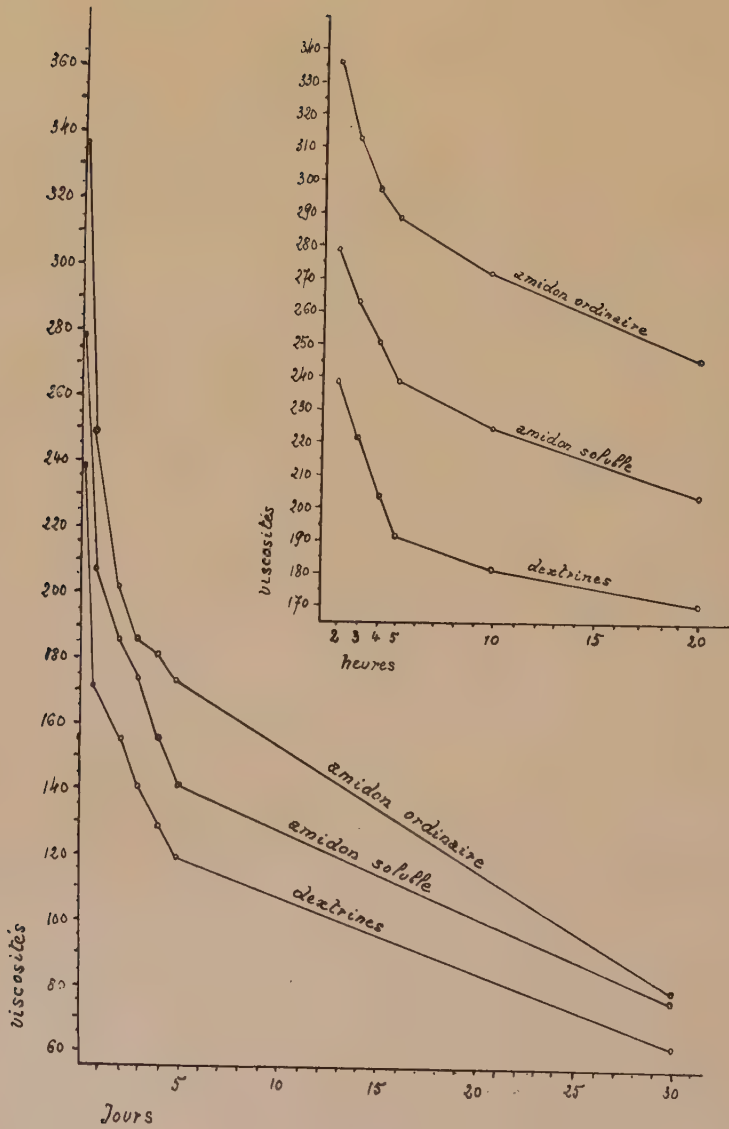


Fig. 73

soluble et les dextrines ont le pouvoir d'engendrer des solutions de xanthogénate très fluides.

Ces diverses constatations montrent que les viscosités sont surtout régies par le degré de polymérisation de l'amidon.

e) *Influence de la concentration de la lessive alcaline employée lors de l'alcalinisation-sulfocarbonatation de l'amidon sur la viscosité de la viscose produite.*

Une première viscose est obtenue normalement. Une deuxième viscose est préparée de la façon suivante : 117,3 gr d'amidon à 14,8 % d'eau sont humidifiés par 35 gr de CS² puis délayés dans 282,7 gr d'eau. Sont ajoutés ensuite 150 gr de lessive contenant 87,5 gr de NaOH. L'amidon se trouve donc en présence d'une lessive d'environ 19,4 % de teneur en hydroxyde de sodium au lieu d'une lessive de 14,6 % dans une préparation courante. L'opération est poursuivie comme à l'ordinaire mais la dissolution s'opère avec 665 gr d'eau.

Les deux viscoses ont alors la même composition.

Age des viscoses	Viscosités de la première viscose	Viscosités de la seconde viscose
2 heures	327	282
3 —	308	267
4 —	290	243
5 —	286	223
10 —	268	201
20 —	253	183
2 jours	209	168
3 —	183	153
4 —	176	146
5 —	168	141
30 —	86	77

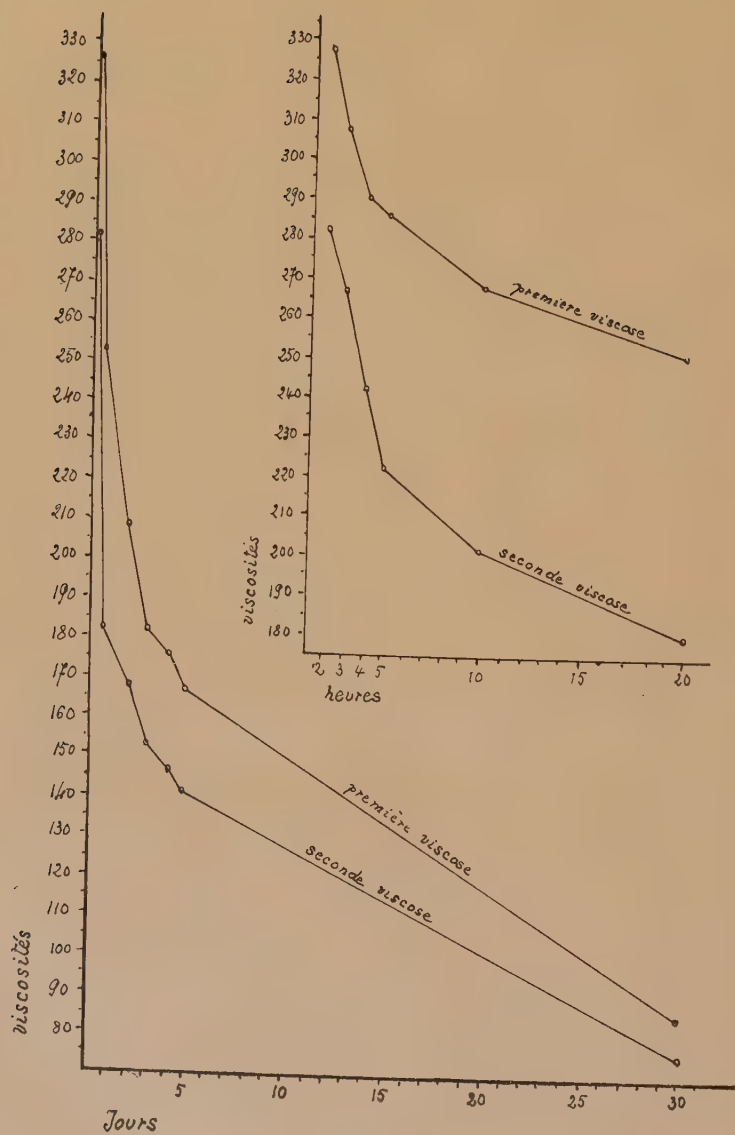


Fig. 74

L'emploi, lors de l'alcalinisation-sulfocarbonatation de l'amidon, d'une lessive concentrée provoque une baisse de la viscosité. Même constatation que précédemment sur la marche générale des courbes des viscosités des viscoses.

La plus grande quantité de soude ne semble pas gêner la sulfocarbonatation, comme cela se produit avec l'alcali de cellulose, alcalinisé par de fortes lessives.

f) Influence de la température de l'alcalinisation-sulfocarbonatation et de la dissolution de l'amidon sur la viscosité de la viscose produite.

Etant donné l'impossibilité matérielle de réaliser nos essais avec agitation régulière et mécanique dans une étuve, nous les avons effectués avec agitation à la main des flacons contenant les réactifs, et cela toutes les demi-heures lors de l'alcalinisation-sulfocarbonatation et de la dissolution. Lors de ces opérations, les récipients sont placés l'un dans une salle à 20° environ, l'autre dans une étuve à 40°.

La maturation est réalisée à 20° et les mesures viscosimétriques effectuées à cette même température.

Age des viscoses	Viscosités de la viscose préparée	
	à 20°	à 40°
2 heures	396	312
3 —	374	283
4 —	352	262
5 —	331	241
10 —	307	220
20 —	283	201
2 jours	248	196
3 —	222	178
4 —	208	165
5 —	192	148
30 —	126	92

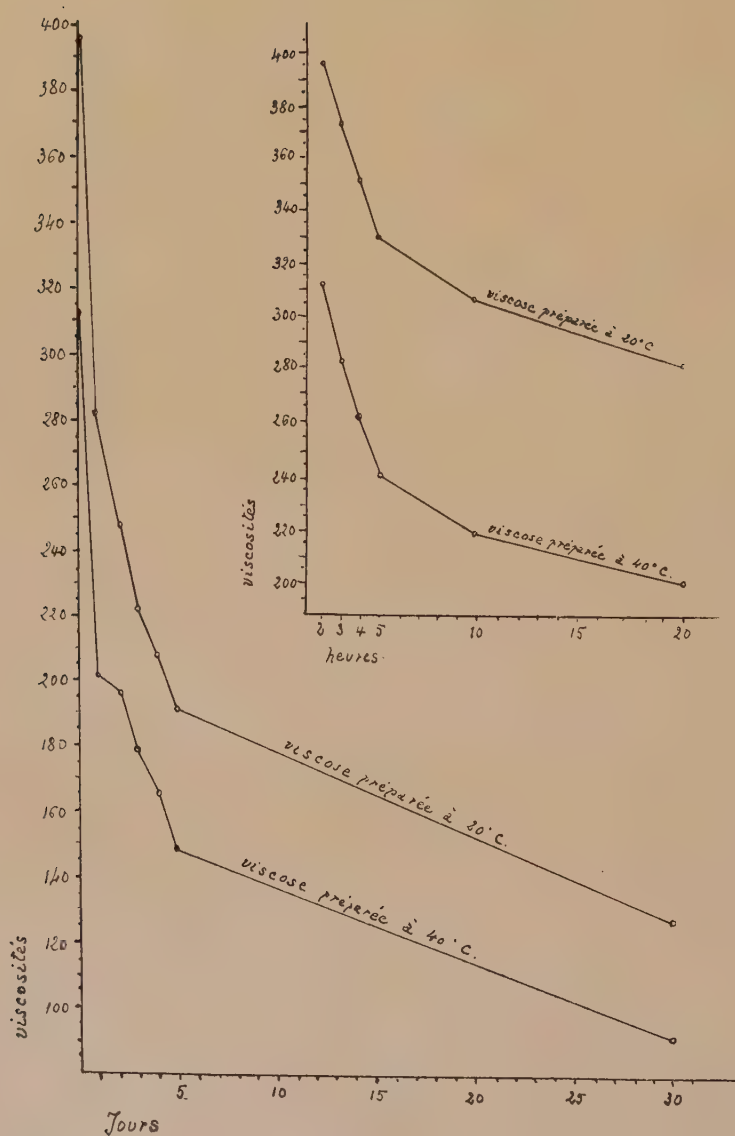


Fig. 75

L'élévation de la température de l'alcalinisation-sulfocarbonatation et de la dissolution provoque une baisse de la viscosité, ce qui indique que les lessives alcalines dépolymérisent plus facilement l'amidon aux températures élevées.

Une élévation de la température de sulfocarbonatation de l'alcali de cellulose provoque de même une baisse de la viscosité.

g) *Influence de la durée de l'alcalinisation-sulfocarbonatation de l'amidon sur la viscosité de la viscose produite.*

Des viscoses sont obtenues par des durées plus ou moins prolongées de l'alcalinisation-sulfocarbonatation et leurs mesures viscosimétriques sont déterminées.

Age des viscoses	Viscosités de la viscose ayant été alcalinisée-sulfocarbonatée		
	1 heure	2 heures	3 heures
2 heures	368	348	317
3 —	343	321	285
4 —	323	297	246
5 —	301	275	219
10 —	285	263	196
20 —	273	242	181
2 jours	258	228	173
3 —	243	214	161
4 —	226	201	149
5 —	198	186	136
30 —	102	83	72

Mêmes observations que précédemment sur les courbes des viscosités.

Une alcalinisation-sulfocarbonatation plus prolongée abaisse les viscosités, il en était de même dans la préparation d'une viscose de cellulose où une augmentation de la durée de sulfocarbonatation diminuait les viscosités des viscoses.

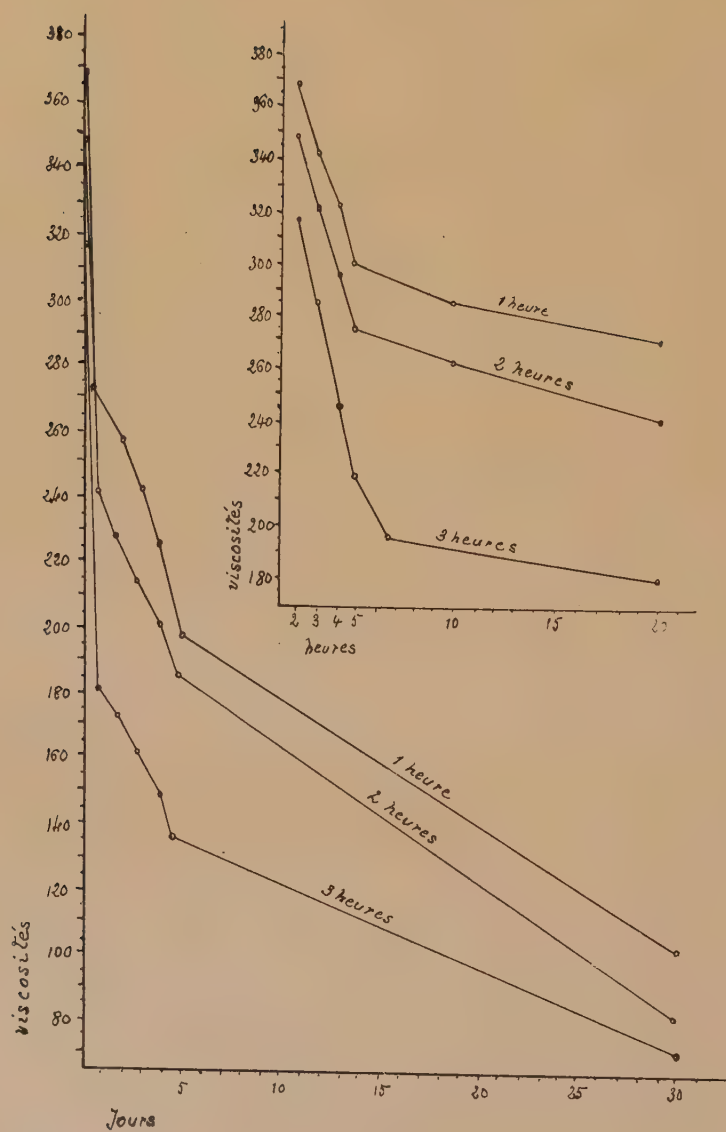


Fig. 76

h) *Influence de la quantité de sulfure de carbone employé sur la viscosité de la viscose produite.*

Trois viscoses sont préparées, l'une normalement, les deux autres avec 50 gr de CS² (au lieu de 35 gr). Après la dissolution le vide est mis pendant une heure sur l'une des deux viscoses afin d'éliminer le CS² en excès.

Age des viscoses	Viscosités de la viscose		
	Normale	Sulfurée avec 50 gr CS ² excès non éliminé	Sulfurée avec 50 gr CS ² excès éliminé
2 heures	342	328	366
3 —	323	313	352
4 —	307	302	341
5 —	293	286	320
10 —	276	268	302
20 —	261	251	286
2 jours	228	222	249
3 —	193	199	213
4 —	179	181	200
5 —	165	161	186
30 —	89	83	97

Quand une sulfocarbonatation a été faite avec plus de CS² que normalement et que l'excès est éliminé, après dissolution, par une mise sous vide énergique, la viscosité augmente; ceci a également été remarqué lors de la sulfocarbonatation de l'alcali de cellulose.

Quand l'excès de CS² n'est pas enlevé la viscosité initiale diminue, ce qui montre que le CS² joue par la dilution qu'il opère avant d'être lié à la soude libre.

M. Ernst Stern (70) a préparé deux viscoses de la façon suivante :

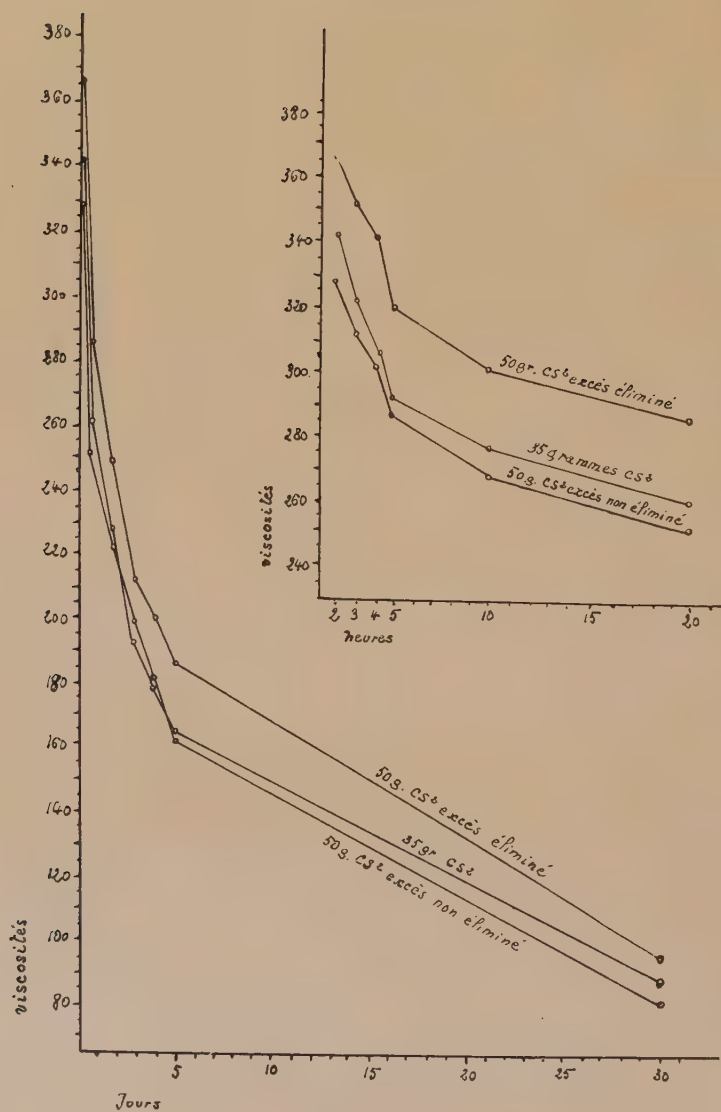


Fig. 77

1. -- 50 gr d'amidon
45 gr de CS^2
140 cm^3 de lessive de soude à 25 %, le tout dilué dans
350 cm^3 d'eau.
2. — 50 gr d'amidon
50 gr de CS^2
140 cm^3 de lessive de soude à 25 %, le tout dilué dans
350 cm^3 d'eau.

Il trouve des viscosités initiales différentes :

141 pour celle qui a reçu le moins de CS^2 et

92 pour la visqueuse qui en a reçu le plus,

ce qui semblerait indiquer qu'une augmentation de la quantité de CS^2 diminue la viscosité. Cette différence provient peut-être de la non-élimination de l'excès de CS^2 qui joue un rôle de diluant avant sa liaison avec la soude non combinée.

Un fort excès de CS^2 , lors de la sulfocarbonatation, ne peut provoquer qu'une liaison d'une plus grande quantité de ce produit avec la soude libre et l'amidon alcalinisé, or, la liaison soude : CS^2 provoque une élévation de viscosité et la liaison, amidon alcalinisé : CS^2 agit dans le même sens.

i) *Influence de l'agitation lors de l'alcalinisation-sulfocarbonatation dissolution et maturation sur la viscosité de la visqueuse produite.*

Trois visqueuses sont préparées avec les quantités de réactifs, les températures et les temps ordinaires.

La première est agitée normalement, d'un mouvement régulier, la seconde est agitée d'un même mouvement régulier et aussi lors de la maturation, la troisième n'est pas agitée régulièrement, mais par secouage énergique du flacon qui la renferme, et cela toutes les demi-heures environ pendant l'alcalinisation-sulfocarbonatation et la dissolution.

L'agitation provoque une action plus intime des réactifs entraînant une baisse des viscosités.

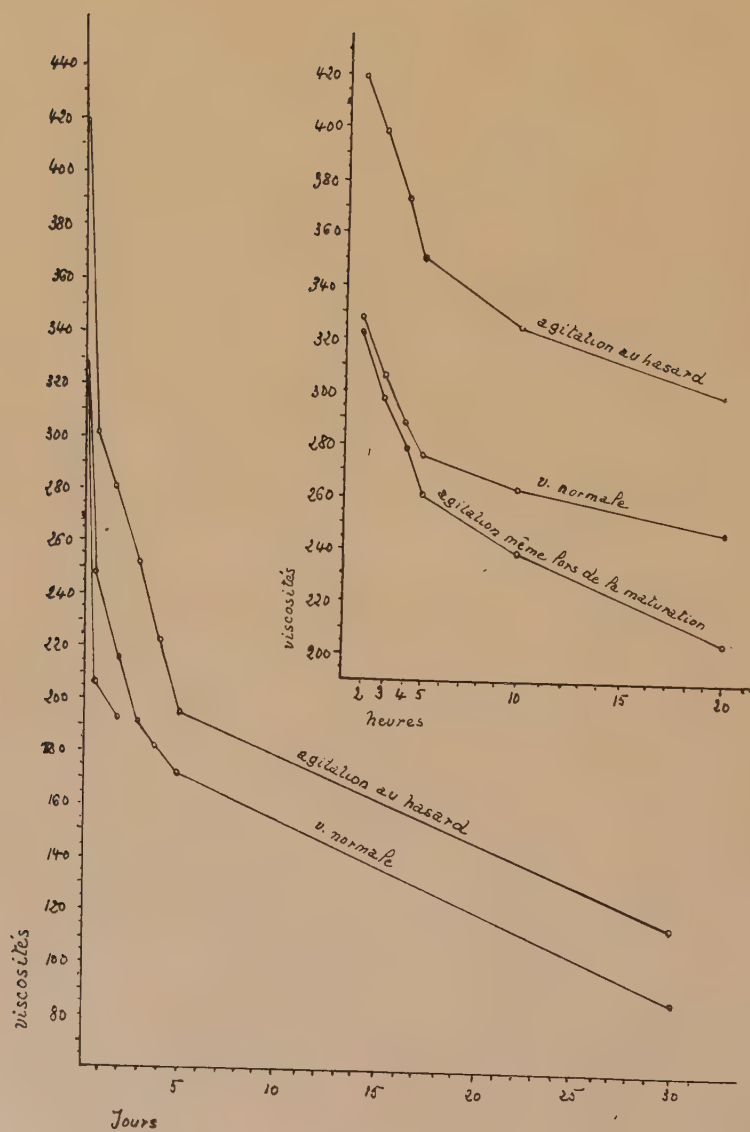


Fig. 78

Age des viscoses	Viscosités de la viscose agitée :		
	Normalement	Même lors de la maturation	Au hasard
2 heures	328	322	419
3 —	306	298	398
4 —	288	278	374
5 —	276	260	351
10 —	264	239	326
20 —	249	206	302
2 jours	216	194	281
3 —	192		252
4 —	181		223
5 —	172		196
30 —	89		117

j) *Influence du broyage de l'amidon sur la viscosité de la viscose dérivant de ce dernier.*

Une première viscose est préparée normalement, une seconde viscose est préparée avec de l'amidon broyé à sec, puis par pilonnage et écrasement par friction après empâttement avec le moins d'eau possible, et cela dans un mortier.

Age des viscoses	Viscosités de la viscose	
	Normale	D'amidon broyé
2 heures	338	264
3 —	308	226
4 —	299	211
5 —	291	199
10 —	276	187
20 —	253	172
2 jours	207	165
3 —	191	157
4 —	178	143
5 —	169	136
30 —	88	68

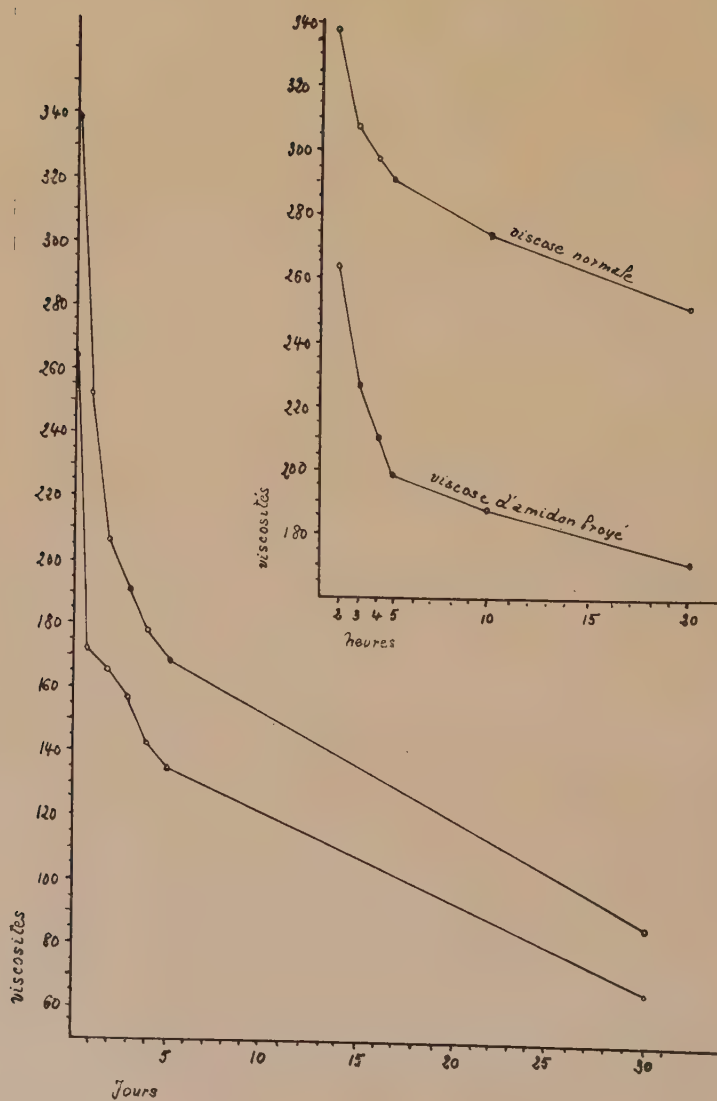


Fig. 79

Le broyage de l'amidon provoque une baisse de la courbe des viscosités de la viscosse ; cette baisse a également été remarquée sur l'alcali d'amidon préparé avec de l'amidon broyé.

Comme pour la cellulose, la destruction mécanique des agrégats d'amidon, augmentant la surface d'action permet une attaque plus complète de la soude qui produit un fort démembrement moléculaire entraînant la baisse des viscosités.

k) *Influence d'un traitement thermique préalable de l'amidon sur la viscosité de la viscosse dérivant de ce dernier.*

Trois échantillons d'amidon sont conditionnés pendant 96 heures à 50°, 75° et 100° respectivement, ils servent à la préparation de trois viscoses.

Age des viscoses	Viscosités de la viscosse d'amidon conditionné à		
	50°	75°	100°
2 heures	302	280	252
3 —	283	266	237
4 —	258	248	220
5 —	247	232	204
10 —	235	220	192
20 —	223	207	176
2 jours	207	190	158
3 —	189	174	147
4 —	176	163	136
5 —	162	149	128
30 —	76	68	62

Un conditionnement, à haute température, de l'amidon provoque une dislocation moléculaire qui entraîne une baisse des viscosités de la viscosse d'amidon.

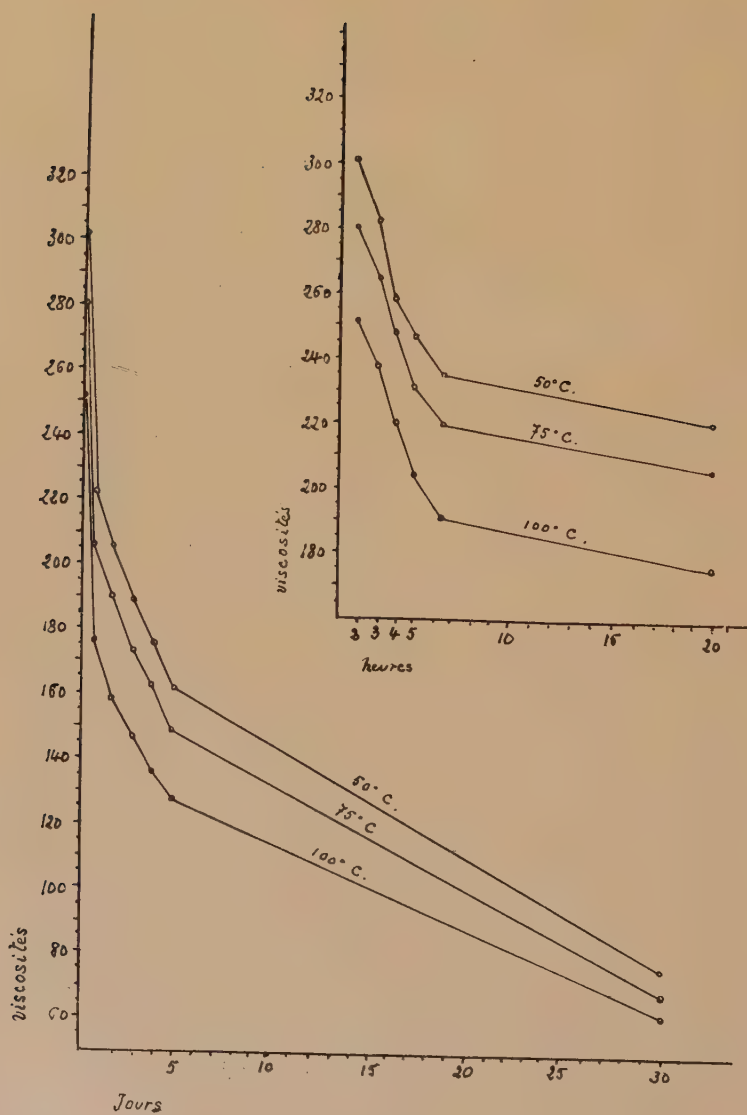


Fig. 80

L'action du conditionnement sur la pâte de bois se ressent dans un même sens que pour l'amidon.

1) *Influence de la quantité de soude dans une viscose sur la viscosité de cette dernière.*

Une première viscose est préparée normalement.

Une seconde viscose reçoit, lors de sa préparation, 125 grammes de NaOH au lieu de 87,5.

Les deux viscoses titrent donc respectivement 7 % et 10 % de NaOH.

Leurs viscosités sont recherchées périodiquement.

Age des viscoses	Viscosités des viscoses titrant	
	10 % NaOH	7 % NaOH
2 heures	328	268
3 —	309	243
4 —	288	221
5 —	279	200
10 —	264	185
20 —	247	168
2 jours	213	155
3 —	189	140
4 —	169	127
5 —	159	112
30 —	101	52

L'augmentation de la quantité de soude dans une viscose d'amidon provoque une baisse de la viscosité comme pour la viscose de cellulose.

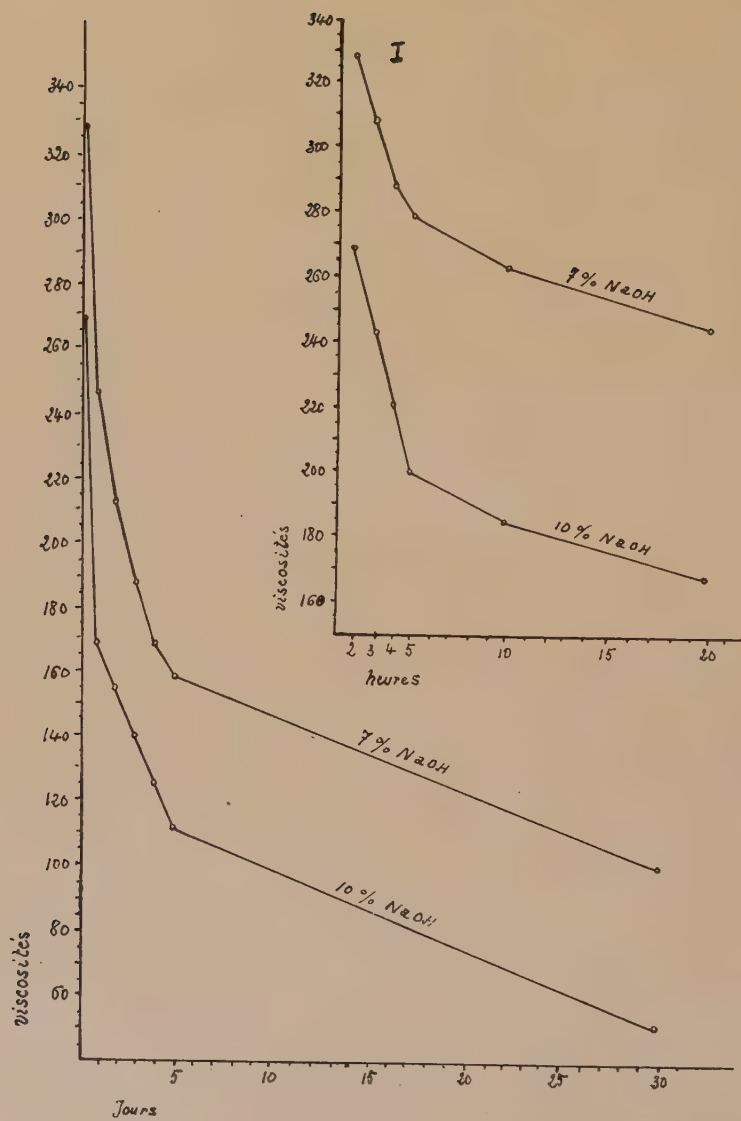


Fig. 81

m) *Influence de la maturation de l'alcali d'amidon sur la viscosité de la viscose qui en dérive.*

MM. Ost, Westhoff et Gessner (71) ont étudié cette question.

Une viscose est préparée en traitant 21,6 gr d'amidon par 160 cm³ de lessive à 10 % de NaOH; après sulfocarbonatation le tout est dissous dans 500 cm³ d'eau.

Une seconde viscose est préparée en traitant 21,6 gr d'amidon par 160 cm³ de lessive à 10 % de NaOH. L'alcali d'amidon qui en résulte est mûri avant d'être sulfocarbonaté; après cette dernière opération, il est dissous dans 500 cm³ d'eau;

Age des viscoses	Viscosités de la viscose d'alcali d'amidon		
	Normale	Mûri 14 jours	Mûri 21 jours
0 heure	116	31	27
14 jours	28		
21 —	22		

Il ressort d'une façon nette qu'un alcali d'amidon mûri engendre une viscose à faible viscosité initiale.

Ceci est en parfait accord avec nos résultats puisque, d'une part, la maturation de l'alcali d'amidon provoque une dépolymérisation et que, d'autre part plus un amidon est dépolymérisé, plus la viscosité de la viscose en dérivant est faible.

La vitesse de démembrement de l'amidon par la soude est sensiblement aussi rapide avant qu'après la sulfocarbonatation.

D. — LE XANTHOGÉNATE EN SOLUTION ALCALINE

La viscose d'amidon est une dissolution d'un xanthogénate double d'amidon et de sodium dans une lessive alcaline; elle renferme des produits secondaires de la réaction principale, de la soude et du trithiocarbonate de soude, donnant la couleur jaune.

Le xanthate solide peut être isolé par traitement de la viscosse par des agents déshydratants. L'alcool le précipite sous forme d'une masse impure soluble dans l'eau ; il peut être précipité à nouveau, mais n'est pas encore parfaitement purifié ; après quatre précipitations le précipité reste en suspension dans le liquide où il est finement réparti ; il est alors très difficile de l'en séparer (72). Des solutions salines saturées donnent aussi un xanthate régénéré, mais il est impossible de le purifier, car il se met en suspension dans le liquide, comme précédemment.

Dans les deux cas, le précipité séché donne une masse sans cohésion qui se pulvérise sous les doigts.

Les acides minéraux et de l'acide acétique cristallisable précipitent un amidon inchangé qui, purifié par de l'alcool et de l'éther se colore en bleu très soutenu avec l'iode, il ne réduit pas la liqueur de Fehling et a le même pouvoir rotatoire

$$(\alpha)_D = + 196$$

que l'amidon frais. De l'acide acétique étendu n'a pas d'action immédiate sur le xanthogénate et ne réduit que les composés secondaires (73).

Il ressort de ceci qu'il est matériellement impossible d'obtenir un filé de xanthate par régénération à l'aide d'alcool ou de solutions salines car le régénéré n'a aucune cohésion et tombe en ruines lors de la purification ; par le filage en bain acide, l'amidon est précipité (sans cohésion) sous une forme inchangée. Là est la raison pour laquelle la viscosse d'amidon n'a pas trouvé d'emploi dans le domaine industriel comme base de fabrication des textiles chimiques.

La recherche de la composition des xanthates a été faite par MM. Ost, Westhoff et Gessner (74).

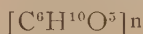
Dans de jeunes viscoses préparées avec 26,7 gr d'amidon sec et sur la base de 2 ou 3 molécules de NaOH pour 1 molécule d'amidon déshydraté, les xanthogénates sont précipités à l'alcool, les xanthates solides, qui en résultent, sont dissous dans l'eau, précipités à l'alcool, redissous dans l'eau, etc., après trois ou quatre purifications les xanthates sont analysés. Les résultats font l'objet du tableau suivant :

Numéro de l'essai	NaOH		Méthode de purification Quantités d'alcool et d'eau employées en cm ³	Composition % des xanthogénates			Atomes S et Na sur un reste C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	
	Molécules NaOH sur un reste C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	Concentration % des lessives		C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	S	Na	S	Na
1a	2	10,0	Avec agitation a) 250 eau, 750 alcool b) 200 eau, 750 — c) 150 eau, 600 —	39,27	14,33	10,73	1,85	1,92
1b			d) 100 eau, 300 —	54,66	8,97	9,50	0,83	1,22
2	2	13,3	Goutte à goutte a) 250 eau, 750 alcool b) 250 eau, 750 — c) 200 eau, 600 —	55,47	14,96	9,87	1,37	1,25
3	3	5,0	Avec agitation a) 0 eau, 750 alcool b) 200 eau, 600 — c) 150 eau, 600 —	53,48	12,01	11,64	1,14	1,53
4	3	10,0	Avec agitation a) 250 eau, 750 alcool b) 200 eau, 750 — c) 150 eau, 600 —	30,15	10,55	7,78	1,77	1,82
5a	3	13,3	Goutte à goutte a) 500 eau, 1000 alcool b) 300 eau, 750 — c) 250 eau, 650 —	61,00	13,24	8,34	1,10	0,96
5b			d) 150 eau, 400 —	69,70	14,18	6,48	1,03	0,65
6	3	13,3	Goutte à goutte a) 500 eau, 1000 alcool b) 300 eau, 750 — c) 250 eau, 650 —	53,88	13,45	9,40	1,26	1,23
7a	3	13,3	Goutte à goutte a) 250 eau, 750 alcool b) 250 eau, 750 — c) 200 eau, 600 —	56,17	14,95	10,50	1,35	1,32
7b			d) 150 eau, 500 —	58,11	14,29	9,87	1,24	1,20
8a	3	13,3	Goutte à goutte a) 250 eau, 750 alcool b) 200 eau, 750 — c) 150 eau, 600 —	55,81	14,93	9,34	1,35	1,18
8b			d) 100 eau, 400 —	56,64	14,40	7,94	1,29	0,99

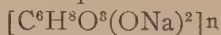
Suivant ces chercheurs les xanthogénates suivants prennent naissance :

	Atomes S et Na. sur un reste $C^6H^{10}O^5$	
	S	Na
I. $[C^6H^8O^3(ONa).OCS^2Na]^n \dots\dots$	2	2
II. $[C^6H^9O^4.OCS^2Na]^n \dots\dots\dots$	2	1
III. $[C^{12}H^{18}O^8(ONa).OCS^2Na]^{\frac{n}{2}} \dots\dots$	1	1
IV. $[C^{12}H^{18}O^9.OCS^2Na]^{\frac{n}{2}} \dots\dots\dots$	1	$\frac{1}{2}$
V. $[C^{18}H^{28}O^{13}(ONa).OCS^2Na]^{\frac{n}{3}} \dots\dots$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
VI. $[C^{18}H^{29}O^{14}.OCS^2Na]^{\frac{n}{3}} \dots\dots\dots$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$
...etc...		

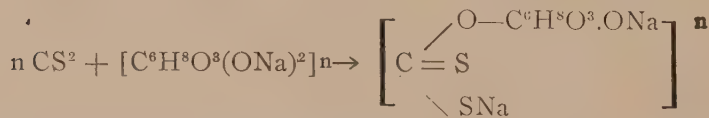
Les xanthogénates se formeraient de la façon suivante : la molécule d'amidon



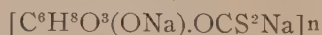
engendre un amidon disodique



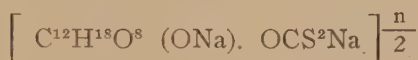
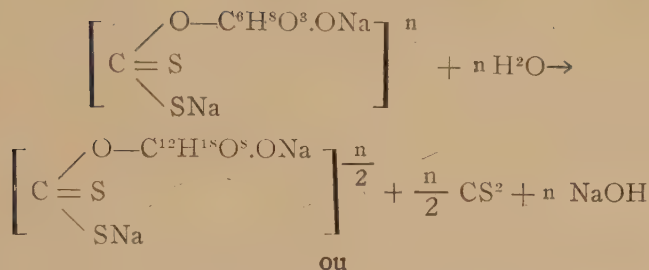
dans lequel un groupe ONa réagit avec CS^2 :



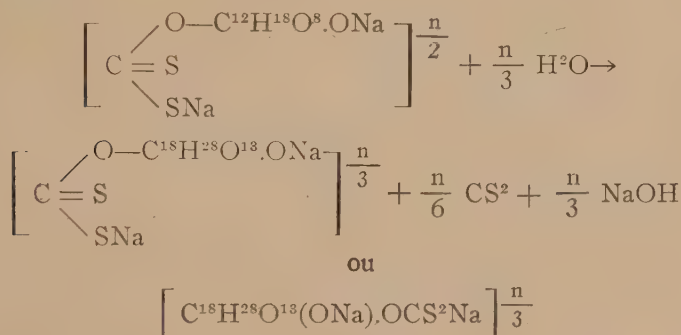
ou



Ensuite ce xanthogénate primaire subirait un phénomène d'hydrolyse :

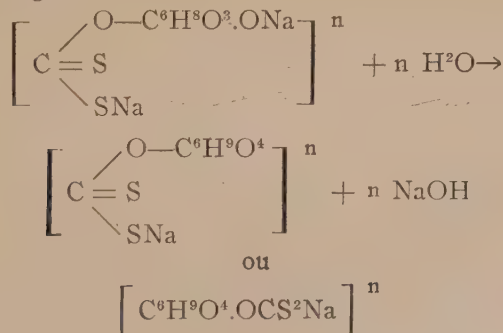


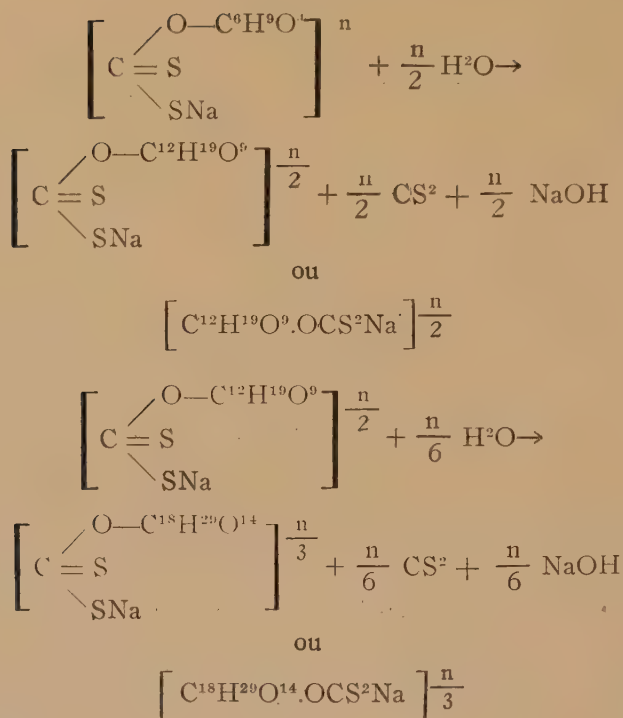
Mais l'hydrolyse se poursuivant ce xanthogénate secondaire devient :



etc., etc.

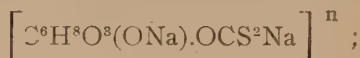
Mais de même $[\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^3(\text{ONa}). \text{OCS}^2\text{Na}]^n$ donne par hydrolyse progressive :



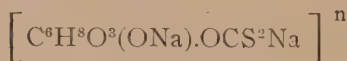


etc., etc.

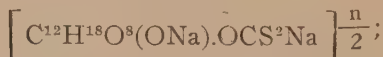
En comparant les résultats des analyses des divers xanthates engendrés par précipitations et dissolutions répétées et les formules des xanthogénates prenant théoriquement naissance, on s'aperçoit que 1a et 4 se rapprochent de la formule I :



2, 3, 6, 7a, 7b, 8a, 8b se situent entre :



et



1b, 5a, 5b se situent entre :

$$\left[\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{O}^8(\text{ONa}).\text{OCS}^2\text{Na} \right] \frac{n}{2}$$

et

$$\left[\text{C}^{18}\text{H}^{28}\text{O}^{18}(\text{ONa}).\text{OCS}^2\text{Na} \right] \frac{n}{3}$$

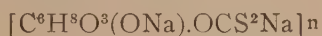
Les essais 1b, 5b et 8b montrent que, par une quatrième précipitation, les teneurs en soufre et en sodium diminuent, ce qui démontre clairement que les traitements de purification provoquent un phénomène d'hydrolyse.

Au cours de la maturation de la viscose d'amidon, le xanthogénate subit une décomposition hydrolytique, dont les phases sont analogues à celles observées précédemment par analyses, mais l'hydrolyse est plus poussée.

MM. Ost, Westhoff et Gessner (75), pour étudier la marche du phénomène, préparèrent une quantité suffisante de viscose brute et le xanthogénate d'un échantillon fut purifié de temps en temps par dissolutions et précipitations répétées trois fois. Les résultats d'analyse des divers xanthogénates font l'objet du tableau suivant :

Age de la viscose	Composition % des xanthogénates			Atomes S et Na sur un reste $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$	
	$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$	S	Na	Atomes S	Atomes Na
12 heures	30,15	10,55	7,78	1,77	1,82
72 —	58,25	13,22	7,32	1,15	0,89
5 jours	60,63	11,73	6,86	0,98	0,80
12 —	62,37	4,20	2,56	0,34	0,29

Donc, au bout de 12 jours, sur 1 molécule d'amidon ne sont plus liés qu'environ 1 atome de soufre et 1/3 d'atome de sodium; le xanthogénate primaire :



est donc devenu :

$$\left[C^{30}H^{58}O^{28}(ONa).OCS^2Na \right] \frac{n}{6}$$

Par maturation de la viscosse d'amidon il y a donc séparation progressive des groupes ONa et OCS^2Na . Dans la viscosse de cellulose, lors de la maturation de celle-ci, il y a également hydrolyse avec séparation des mêmes groupes; mais contrairement à la viscosité de la viscosse d'amidon qui descend toujours, la viscosité de la viscosse de cellulose, après une descente, remonte jusqu'à la coagulation; l'élévation de la viscosité est due à la séparation de la cellulose sous la forme colloïdale dès que le xanthogénate de cellulose atteint une valeur voisine de la phase C^{18} à C^{24} , il se coagule d'ailleurs quand il atteint la valeur de la phase C^{30} à C^{36} .

Dans la viscosse d'amidon, après plusieurs mois même, il n'y a pas séparation d'amidon colloïdal qui tenderait à faire remonter la viscosité, cette dernière baisse toujours, par l'action de dépolymérisation de la soude.

De même que dans le xanthogénate de cellulose, par maturation, dans le xanthogénate d'amidon le résidu d'amidon ne se condense qu'apparemment par hydrolyse progressive; en réalité, la molécule d'amidon $(C^6H^{10}O^5)_n$ n'est pas modifiée par ce phénomène, mais elle perd seulement de plus en plus les groupes ONa et OCS^2Na fixés, sur elle, dans le xanthogénate primaire.

Indépendamment et à côté de l'hydrolyse, la soude agit sur le complexe amidon : $(C^6H^{10}O^5)_n$ et produit un démembrement de celui-ci dès la mise en contact de NaOH avec l'amidon.

Une viscosse d'amidon fortement mûrie présente donc un xanthogénate dont la molécule initiale d'amidon a été démembrée par la lessive alcaline et le résidu en C^6 est pauvre en groupes ONa et OCS^2Na , qui ont été séparés par hydrolyse.

BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIÈME PARTIE

- (1) Ed. Gain, Précis de Chimie agricole (Baillière, Paris, 2^e édition), 1928, 141.
- (2) Voir A. Pizon, loc. cit (2), Première Partie, 183 et suivantes.
- (3) E. T. Reichert. — *The differentiation and specificity of starches in relation to genera, species, etc. Stereochemistry applied to protoplasmic processes and products, and a strictly scientific basis for the classification of plants and animals*, 2 volumes, Washington, Carnegie Institution, 1913, Publication n° 173.
- (4) R. P. Walton, *A comprehensive Survey of Starch Chemistry*. The Chemical Catalog C, New-York, 1928.
- (5) M. Schoen, Revue critique de la constitution de l'amidon, *Bulletin de la Société de Chimie Biologique*, 8, 1930, 1034.
- (6) M. E. Unna, *Ztschr. f. Unt. Nahrungs-und Genussmittel*, 36, 1918, 49.
- Voir de même : G. Gastine, *C. R. Ac. Sc.*, 142, 1906, 1207.
- (7) A.-V. Leeuwenhoek, *Epistolæ physiologicæ super compluribus naturæ Arcanus. Epistolæ*, XXVI, 1719.
- (8) J.-S. Ford et J.-M. Guthrie, *Journ. Chem. Ind.* 24, 1905, 605. — Eug. Roux, *C. R. Ac. Sc.* 42, 1906, 95. — W.-H. Bloemendal, *Ann. de la Brasserie*, 10, 1907, 561.
- (9) Schoen, loc. cit. (5), 1035.
- (10) Payen et Persoz, *Ann. Chim. et Phys.* 56, 1834, 337.
- (11) V.-A. Jacquelin, *Ann. Chim. et Phys.*, 73, 1840, 167.
- (12) Fernbach, *C. R. Ac. Sc.*, 138, 1904, 428.
- (13) H. Tryller, *Chem. Ztg.*, 44, 1920, 833 et 845.
- (14) H. Freundlich, *Kapillärchemie*, 3^e éd. 1923, 290.
- (15) H. Kautsky et G. Herzberg, *Ztschr. f. anorgan. Chem.*, 147, 1925, 81.
- G. Schulze, *Ztschr. f. phys. Chem.*, 89, 1915, 168.
- (16) Th. de Saussure, *Ann. Chim. et Phys.*, 11, 2^e série, 1819, 379.
- (17) Raspail, *Ann. Sc. Nat.*, 1825.
- (18) Caventou, *Ann. Chim. et Phys.*, 31, 337.
- (19) Guibourt, *Ann. Chim. et Phys.*, 40, 1829.
- (20) Guérin-Varry, *Ann. Chim. et Phys.*, 56, 1834, 225.
- (21) Payen et Persoz, loc. cit. (10).
- (22) Guérin-Varry, *Ann. Chim. et Phys.*, 57, 108, 60, 32, 61, 1836, 66.

- (23) C. W. v. Naegeli, *Die Stärkekörner, Pflanzenphysiologie Untersuchungen.*, Zürich, 1858.
- (24) Brown et Heron, *Journ. Chem. Soc.* 35, 1879, 596, Liebig's Ann. CXCIX, 1879, 165.
- (25) A. Meyer, *Botan. Ztg.*, 1886, 669 et 713.
- (26) Bourquelot, C. R. CIV, 71 et 177.
- (27) Payen et Persoz, loc. Cit. (10).
- (28) W. Beijerinck, Proc. Kon. Akad. Wetensch, Amsterdam, 14, 1912, 1107.
- Voir aussi : *Vermazelde Geschriften, Delft.*, 5, 1921, 21.
- (29) Walter Naegeli, Lieb. Ann., 173, 1874, 218.
- (30) E. Duclaux, *Ann. Inst. Pasteur*, 8, 1894, 863.
- W. Harrison, *Kolloid. Ztschr.*, 9, 1911, 5.
- (31) L. Maquenne, *Ann. Chim. et Phys.*, 2, 8^e série, 1904, 109. C. R. Ac. Sc., 137, 1903, 88, 797, 1266.
- (32) Fernbach et Wolff, *Ann. Inst. Pasteur*, 18, 1904, 165.
- (33) Maquenne et Roux, *Ann. Chim. et Phys.*, 9, 8^e série, 1906, 179. Maquenne, *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1906; 1.
- (34) Jacquelin, loc. cit. (II).
- (35) S. O'Sullivan, *Journ. Chem. soc.*, 30, 1876, 125; 35, 1879, 770.
- E. Duclaux, *Traité de Microbiologie*, 2, 403.
- (36) Eug. Roux, C. R. Ac. Sc., 140, 1905, 1259.
- (37) Mme Gatin-Gruzewska, C. R. Soc. Biol. 64, 1908, 178; 146, 1908, 450.
- (38) Ch. Tanret, C. R. Ac. Sc., 158, 1914, 1353; 159, 1915, 530.
- (39) M. Samec et H. Haerdli, *Kolloidchem. Beihefte*, 12, 1920, 281.
- Voir aussi : *Kolloidchemie der Stärke* (Th. Steinkopff, Dresde et Leipzig), 1927.
- M. Samec et Anna Meyer, *Kolloidchem. Beihefte*, 13, 1923, 272.
- (40) J. Mellanby, *Biochem. Journ.*, 13, 1919, 28.
- (41) Ling et Nanji, *Journ. Chem. soc.*, 123, 1923, 2666; 127, 1925, 629.
- (42) Pringsheim et Wolfsohn, *Ber., Chem. Gesell.*, 57, 1924, 887.
- (43) Amé Pictet et J. Sarasin, C. R. Ac. Sc., 166, 1918, 38; 173, 1921, 158; 174, 1922, 1113.
- Bull. Soc. Chim.* 27, 4^e série, 1920, 641.
- Helv. Chim. Acta*, 1, 1918, 87; 5, 1922, 640; 7, 1924, 934; 10, 1927, 276; 12, 1929, 700.
- Ch. Tanret, *Bull. Soc. Chim.*, 11, 3^e série, 1894, 949.
- C.-J. Lintner et G. Düll, *Ber. Chem. Ges.*, 26, 1893, 2533.
- (44) Irvine et Mac Donald, *Journ. Chem. Soc.*, London, 128, 1926, 1502.
- (45) Haworth, Hirst et Webb, *Journ. Chem. Soc.* London, 130, 1928, 2681.
- (46) J. C. Irvine, Recueil travaux chimiques Pays-Bas, 38, 1929, 813.
- (47) Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 4, 1921, 263.
- (48) K.-H. Meyer H. Hopff et H. Mark, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 62, 1929, 1108.
- (49) Herzog et Jancke, *Ber.*, 63, 1920, 2162.

H. Sponsler, *Chem. Abstracts*, 17, 1923, 1822 et 3117. E. Ott, *Phys Ztschr.*, 27, 1926, 174. St v. Naray-Szabo, *Ann. Chem.*, 465, 1928, 299; Katz et Mark, *Phys. Ztschr.*, 25, 1924, 431 et 659.

(50) Fouard, *L'état colloïdal de l'amidon et sa constitution physico-chimique*, (Laval, Paris) 1911, 56.

(51) Pfeiffer et Tollens, *Ann. Chem.*, 210, 1881, 285.

(52) Lintner, *Ztschr. f. angew. Chem.*, 8, 1888, 232.

(53) Ernst Stern, *Journ. f. Prakt. Chem.*, 101, 1921, 308.

(54) Ost, Westhoff et Gessner, *Ann. Chem.*, 382, 1911, 308.

(55) Maquenne, loc. cit. (31) et (33).

(56) Ost, et coll., loc. cit. (54).

(57) Ernst Stern, loc. cit. (53), 316.

(58) Ch. Cross, E. J. Bevan et J.-F. Briggs, *Journ. Chem. Soc.*, XCI, 1907, 612.

(59) Ost et coll., loc. cit. (54).

(60) Ost et coll., loc. cit. (54).

(61) Cross et coll., loc. cit. (58).

(62) E. Stern, loc. cit. (53).

(63) Cross et coll., loc. cit. (58).

(64) Ost et coll., loc. cit. (54).

(65) E. Stern, loc. cit. (53).

(66) G. Kita et J. Sakurada, *Kolloid. Ztschr.*, 48, 1929, 270.

(67) E. Stern, loc. cit. (53).

(68) Ost et coll., loc. cit. (54).

(69) Ost et coll., loc. cit. (54).

(70) E. Stern, loc. cit. (53).

(71) Ost et coll., loc. cit. (54).

(72) Ost et coll., loc. cit. (54).

(73) Ost et coll., loc. cit. (54).

Cross et coll., loc. cit. (58).

(74) Ost et coll., loc. cit. (54).

(75) Ost et coll., loc. cit. (54).

TROISIÈME PARTIE

**LA VISCOSE MIXTE D'AMIDON
ET DE CELLULOSE**

CHAPITRE PREMIER

Généralités

Comme nous l'avons déjà dit, il n'est pas possible, actuellement, d'utiliser la viscose d'amidon comme base de fabrication des textiles chimiques et matières plastiques artificiels, car son xanthate solide, régénéré par des déshydratants, se met en solution lors des opérations de purification ; les acides minéraux et l'acide acétique concentré précipitent de l'amidon inchangé et sans cohésion.

Les colles d'amidon, préparées à l'eau, ont un fort pouvoir de cohésion, il en est d'ailleurs de même des viscoses d'amidon, même diluées (1), ce qui indique que les chaînes micellaires de l'amidon peuvent, sous certaines conditions, provoquer une bonne jonction des parties liées.

Partant de cette dernière observation, nous avons pensé que si les chaînes micellaires d'un amidon, précipité dans une viscose d'amidon, par un acide, étaient maintenues en position fixe, pendant un certain temps par un tissu de soutien, l'amidon deviendrait cohérent, comme dans une colle. Il nous est apparu que la cellulose d'une viscose pouvait jouer ce rôle de soutien, d'où l'idée de filer simultanément une viscose d'amidon et une viscose de cellulose. Notre hypothèse, pleinement confirmée par les résultats pratiques, a fait l'objet de notre B. F. 730.698.

Pour jeter un peu de lumière sur cette question, nous avons commencé à préparer des pellicules de viscose mixte d'amidon et de cellulose : 50 g de viscose de cellulose, à

7,88 % de cellulose et 6,92 % de NaOH, sont mélangés à un échantillon de 10 g de viscose d'amidon, à 8 % d'amidon et 7 % de NaOH. Le mélange est effectué, en premier lieu, à l'aide d'un agitateur, dans un verre, puis, par agitation énergique, dans un flacon.

Après 2 heures de repos, avec agitation au hasard, 6,976 g. de viscose mixte sont finement étendus sur une plaque de verre et mis à sécher durant 15 minutes, à 80°, puis, à 102°, pendant 5 minutes. La plaque de verre, couverte de viscose séchée, est plongée dans une solution concentrée et bouillante de NaCl; la pellicule se détache, elle est laissée quelques minutes dans cette solution, tout en y étant lentement agitée, puis elle est plongée dans une solution de SO^4H^2 à 10 %, pendant 5 minutes, à 20°. Elle subit ensuite un lavage à l'eau chaude, puis un rinçage à l'eau distillée et courante, pendant 30 minutes.

La première partie du séchage s'opère à 85°, pendant 10 minutes; il est terminé à 105-110°, jusqu'à poids constant. A ce moment, la pellicule pèse 0,539 g.; elle a une nette coloration à l'iode, donc, elle renferme de l'amidon; il importait de rechercher dans quelles conditions l'amidon était retenu; il est possible de trouver le poids de cellulose dans la pellicule, il correspond à :

$$\frac{7,88 \times 50 \times 6,976}{100 \times 60} = 0,458 \text{ g.}$$

La différence d'avec le poids de la pellicule sèche représente un poids d'amidon de :

$$0,539 - 0,458 = 0,081 \text{ g.}$$

or, ce poids d'amidon est exactement celui entrant dans la viscose d'amidon des 6 g 966 de viscose mixte.

D'autres essais furent effectués sur une viscose mixte, renfermant autant de viscose d'amidon, à 8 % d'amidon et 7 % de NaOH, que de viscose de cellulose, à 8 % de cellulose et 6,94 % de NaOH. Pour que cette dernière titre exactement 8 % de cellulose, il nous a été nécessaire de la corriger par addition d'eau, ce qui a légèrement fait baisser la soude.

Essai n°	Poids de la viscose mixte avant séchage en grammes	Poids des pellicules sèches en grammes	amidon-cellulose régénéré dans la viscose %
1	5,872	0,468	7,97
2	6,924	0,553	7,98
3	5,991	0,478	7,98
4	6,827	0,547	8,01
5	6,414	0,511	7,96

Il ressort nettement que l'amidon de la viscose mixte est en totalité retenu dans la pellicule.

Nous nous sommes ensuite attaché à rechercher la stabilité de l'amidon dans la pellicule d'amidon-cellulose. Pour cela, les 5 pellicules préparées dans la série d'essais précédente sont traitées, par action de 5 minutes avec des solutions bouillantes de HCl , SO^4H^2 , NaOH à 5 %, puis rincées à l'eau, séchées et pesées.

N° des pellicules	Solution de traitement	Poids avant traitement	Poids après traitement	Pertes totales	Pertes %
1	HCl	0,468	0,411	0,057	12,1
2	H Cl	0,553	0,485	0,068	12,3
3	$\text{SO}^4 \text{H}^2$	0,478	0,439	0,039	8,2
4	$\text{SO}^4 \text{H}^2$	0,547	0,503	0,044	8,0
5	Na OH	0,511	0,466	0,045	8,8

Essais comparatifs sur des pellicules de viscose de cellulose :

N° des pellicules	Solution de traitement	Poids avant traitement	Poids après traitement	Pertes totales	Pertes %
1	HCl	0,537	0,484	0,053	8,9
2	HCl	0,694	0,619	0,075	10,9
3	$\text{SO}^4 \text{H}^2$	0,492	0,455	0,037	7,5
4	$\text{SO}^4 \text{H}^2$	0,701	0,647	0,054	7,7
5	Na OH	0,693	0,638	0,060	8,7

Il ressort, de la comparaison des pertes pour 100 dans la viscosse mixte et dans la viscosse de cellulose qu'elles ne sont que peu différentes, ce qui indique que la stabilité de la fixation de l'amidon est bonne.

Il n'est guère possible de voir une différence entre les pelli-
cules de viscosse mixte et celles de viscosse de cellulose quant à leur résistance à l'arrachement; il est vrai que cette constatation n'a tout juste qu'une valeur indicative.

Comportement d'une viscosse mixte lors de la maturation

Une viscosse mixte, composée d'autant de viscosse de cellulose à 8 % de cellulose et 7 % de NaOH, que de viscosse d'amidon aux mêmes proportions, est conservée à une température de 20°. Sa viscosité est faite périodiquement, par la méthode décrite dans la première partie de ce travail, comparativement à celles des viscoses de cellulose et des viscoses d'amidon.

Age des viscoses en jours	VISCOSITES DES VISCOSSES		
	d'Amidon	de Cellulose	Mixte
0	322	260	291
1	267	211	232
2	229	181	201
3	211	196	206
4	196	212	213
5	183	230	218
6	172	248	223
7	164	268	228
8	157	289	233
9	139	314	237
10	130	339	243
11	124		249
12	118		264
13	111		278
14	102		293

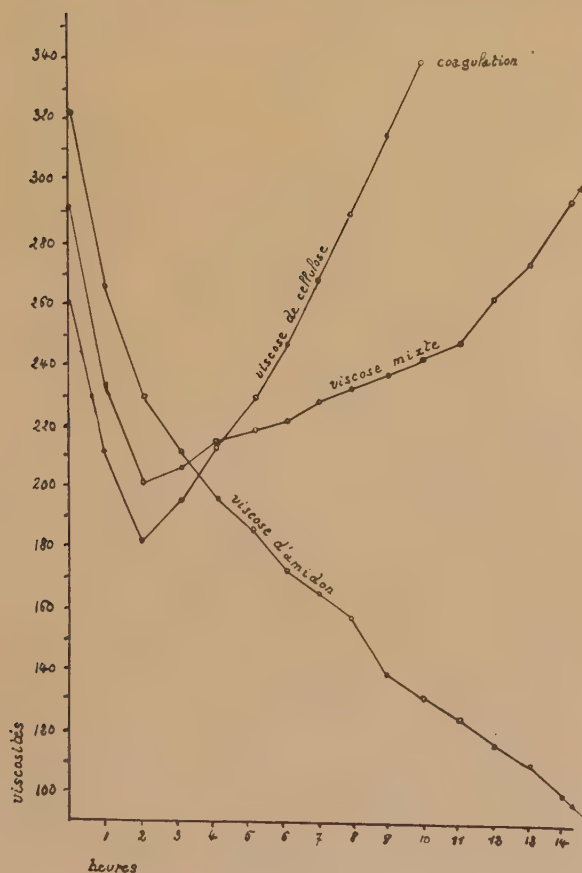


Fig. 82

Une viscose mixte, dans une première phase, baisse de viscosité, comme les viscoses d'amidon et de cellulose, mais ensuite sa viscosité remonte, comme dans le cas de la viscose de cellulose, contrairement à ce qui se passe pour la viscose d'amidon qui continue à baisser en viscosité. La croissance de la viscosité de la viscose mixte, dans cette seconde phase, est moins rapide que celle de la viscose de cellulose; elle s'accélère après un certain temps.

Pendant une dizaine de jours, la viscosé mixte reste homogène, mais ensuite elle se sépare graduellement en deux parties, l'une, supérieure, plus liquide et plus colorée, l'autre, inférieure, qui est certainement de la cellulose régénérée, ou presque. Avant chaque mesure viscosimétrique, la viscosé est agitée, pour répartir, d'une façon régulière, les parties insolubles, mais la quantité de celles-ci est telle, au bout de deux semaines, que les viscosités sont faussées.

La viscosé mixte coagule, si l'on peut dire, toutefois sous un tout autre état que celui d'une viscosé de cellulose; il y a certainement séparation des deux viscosés et une partie seulement de la viscosé d'amidon est enserrée dans la viscosé de cellulose régénérée. La coagulation n'est pas marquée, comme celle de la viscosé ordinaire, mais elle est graduelle et le coagulum n'est pas ferme, il reste surmonté d'un liquide visqueux, capable de donner une pellicule.

CHAPITRE II

Essais de filature de la viscose mixte d'amidon et de cellulose

ESSAI 1

A 12,5 kilogrammes de viscose d'amidon, renfermant 6,90 pour 100 d'amidon et 5,95 pour 100 de NaOH, sont ajoutés 100 kilogrammes de jeune viscose de cellulose, de 8,25 pour cent de cellulose et 7,0 pour 100 de NaOH. Le mélange est mixé, durant deux heures, à une température comprise entre 14° et 15°, puis il est filtré; la première filtration dure 20 minutes, la seconde, 15 minutes.

La viscose est mûrie à 20° environ, puis filée. La filature est bonne en centrifuge et en parallèle. Aucun bouchage de filières ne se produit.

La soie obtenue renferme 9,46 pour 100 d'amidon.

*Caractéristiques de la viscose d'amidon et de cellulose
au moment du filage*

Age de la viscose	heures	70
Viscosité		184
Amidon-cellulose %		8,1
NaOH %		6,88
Indice NaCl		3,5

Caractéristiques du bain de filature

Genre de filature	Densité du bain	Température	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ Zn %	SO ⁴ Na ² %
Centrifuge ..	1190	45°	10,2	9,8	17,3
Parallèle ...	1191	45°	10,4	9,8	17,3

Caractéristiques physiques de la soie obtenue

Genre de filature	Denier désiré	Denier obtenu	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps	Longueur d'immersion en cm	Nombre de brins	Diamètre des trous des filières
Centrifuge.	300	300	119	1,64	0,50	13,1	8,2	50	42	0,125
—	150	150	111	1,69	0,51	14,0	8,7	40	24	0,110
Parallèle .	50	61	176	1,99	0,69	15,4	9,2	15	18	0,110
—	50	55	163	1,92	0,75	12,1	7,5	15	20	0,080
—	50	59	172	2,00	0,79	9,5	6,3	60	18	0,110
—	50	57	171	2,20	0,87	10,6	7,0	60	20	0,080

ESSAI 2

A 6,250 kilogrammes de viscose d'amidon, renfermant 8 p. cent d'amidon et 7 pour cent de NaOH, sont ajoutés 50 kilogrammes de jeune viscose de cellulose, de 8 pour cent de cellulose et 7 pour 100 de NaOH. Le mélange est mixé, durant 7 heures, à la température de 14°, puis filtré. La durée de chaque filtration est de 10 minutes.

La viscose est mûrie à 20° environ, puis filée. La filature est bonne et aisée en centrifuge et en parallèle. Aucun bouchage de filières ne se produit. Le moulinage de la soie filée en parallèle est bon.

La soie obtenue renferme 11,11 pour cent d'amidon.

*Caractéristiques de la viscose d'amidon et de cellulose
au moment du filage*

Age de la viscose	heures	66
Viscosité		235
Amidon-cellulose %		8,0
NaOH %		6,95
Indice NaCl		2,75

Caractéristiques du bain de filature

Genre de filature	Densité du bain	Température	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ Zn %	SO ⁴ Na ² %
Centrifuge ..	1195	45°	10,4	8,1	18,2
Parallèle	1195	45°	10,4	7,9	18,2

Caractéristiques physiques de la soie obtenue

Genre de filature	Denier désiré	Denier obtenu	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps	Longueur d'immersion en cm	Nombre de brins	Diamètre des trous des filières
Centrifuge.	100	95	139	1,48	0,53	18,6	11,2	30	40	0,080
—	100	98	170	1,26	0,48	26,4	15,0	15 F.D.*	40	0,080
Parallèle ...	50	57	165	2,00	0,83	10,2	6,6	60	40	0,080
—	50	67	156	1,66	0,57	15,0	9,0	15	40	0,080

* Filature directe.

ESSAI 3

A 9,375 kilogrammes de viscose d'amidon, renfermant 8 p. cent d'amidon et 6,85 pour 100 de NaOH, sont ajoutés 50 kilogrammes de jeune viscose de cellulose, de 8,1 pour 100 de cellulose et 6,96 pour 100 de NaOH. Le mélange est mixé, durant deux heures, à une température comprise entre 14°

et 15°, puis filtré; la durée de chaque filtration est de 10 minutes.

La viscose est mûrie à 20° environ, puis filée. La filature est bonne en centrifuge et en parallèle. Aucun bouchage de filières ne se produit.

Le moulinage de la soie filée en parallèle a été un peu plus difficile que celui de la soie de l'essai précédent.

La soie obtenue renferme 15,62 pour 100 d'amidon.

*Caractéristiques de la viscose d'amidon et de cellulose
au moment du filage*

Age de la viscose	heures	71
Viscosité		216
Amidon-cellulose %		8,07
NaOH %		6,94
Indice NaCl		3,6

Caractéristiques du bain de filature

Genre de filature	Densité du bain	Température	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ Zn %	SO ⁴ Na ² %
Centrifuge ..	1194	45°	11,0	7,6	18,0
Parallèle	1193	45°	10,9	7,9	18,0

Caractéristiques physiques de la soie obtenue

Genre de filature	Denier désiré	Denier obtenu	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps	Longueur d'immersion en cm	Nombre de brins	Diamètre des trous des filières
Centrifuge.	100	99	162	1,46	0,46	19,5	11,6	30	40	0,080
—	100	97	158	1,20	0,43	26,0	14,6	15 F.D.	40	0,080
Parallèle ...	50	62	173	1,80	0,69	11,9	7,0	15	40	0,080
—	50	58	178	1,88	0,75	10,5	6,8	60	40	0,080

ESSAI 4

A 8,750 kilogrammes de viscose d'amidon, renfermant 8 p. cent d'amidon et 6,85 pour 100 de NaOH, sont ajoutés 50 kilogrammes de viscose de cellulose de 8,1 pour 100 de cellulose et 6,96 pour 100 de NaOH.

Le mélange est mixé, durant 5 heures, à une température comprise entre 12° et 16°; la durée de chaque filtration est de 10 minutes. Aucun bouchage de filières ne se produit.

La viscose est mûrie à 20° environ, puis filée. La filature est bonne en centrifuge et en parallèle. On obtient une très belle soie avec 60 cm d'immersion, elle est moins jolie avec 15 cm d'immersion. Le fil est un peu plus dur au toucher que dans les essais précédents.

La soie obtenue renferme 28,83 pour 100 d'amidon.

*Caractéristiques de la viscose d'amidon et de cellulose
au moment du filage*

Age de la viscose	heures	63
Viscosité		189
Amidon-cellulose %		8,05
NaOH %		6,9
Indice NaCl		3,25

Caractéristiques du bain de filature

Genre de filature	Densité du bain	Tempé- rature	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ Zn %	SO ⁴ Na ² %
Parallèle	1200	45°	9,9	8,1	19,4
Centrifuge ..	1200	45°	9,9	8,3	19,4

Caractéristiques physiques de la soie obtenue

Genre de filature	Denier désiré	Denier obtenu	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps	Longueur d'immersion en cm	Nombre de brins	Diamètre des trous des filières
Centrifuge. —	100	95	174	1,58	0,52	16,5	10,2	30	40	0,080
	100	92	148	1,31	0,47	24,5	13,9	15 F.D.	40	0,080
Parallèle ... —	50	57	173	2,21	0,84	8,9	6,0	60	40	0,080
	50	56	174	1,89	0,72	9,8	6,4	15	40	0,080

ESSAIS 5 ET 6

Il a été tenté vainement, dans ces essais, de sulfocarbonater simultanément l'alcali de cellulose et l'alcali d'amidon. Le mélange des alcalis de cellulose et d'amidon avait été effectué au déchiqueteur.

ESSAI 7

La préparation de la viscose d'amidon et la dissolution du xanthogénate de cellulose se font simultanément.

15 kilogrammes d'alcali de cellulose renfermant

29,8 % de cellulose,

14,96 % de NaOH,

0,84 % de CO_3Na^+ ,

sont laissés à mûrir 72 heures, à 25° environ. Ils sont sulfocarbonatés avec 1.400 cm³ de CS₂, par une action de 2 h. 10, à une température comprise entre 20° et 22°.

Le xanthogénate obtenu est versé dans un mixeur renfermant un mélange de :

875 g. d'amidon à 14 % d'eau,

2,285 kg de NaOH,

150 cm³ de CS₂ et

45 litres d'eau.

L'ensemble est mixé, durant 5 heures 30, à 14°; les fil-
trations sont normales; la filature est aisée en centrifuge et
en parallèle; aucune casse des fils ni bouchage des filières ne
se produisent.

La soie obtenue renferme 14,36 pour 100 d'amidon.

*Caractéristiques de la viscose d'amidon et de cellulose
au moment du filage*

Age de la viscose	heures	53
Viscosité		182
Amidon-cellulose %		8
NaOH %		6,95
Indice NaCl		3

Caractéristiques du bain de filature

Genre de filature	Densité du bain	Tempé- rature	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ Zn %	SO ⁴ Na ² %
Centrifuge ..	1213	45°	10,7	8,1	20,0
Parallèle	1214	45°	11,4	7,9	20,0

Caractéristiques physiques de la soie obtenue

Genre de filature	Denier désiré	Denier obtenu	Torsion	Résistance seche	Résistance humide	Allonge- ment	Temps	Longueur d'immersion en cm	Nombre de brins	Diamètre des trous des filières
Centrifuge.	100	100	149	1,49	0,42	16,4	10,2	30	40	0,080
—	100	95	151	1,27	0,37	24,5	13,9	15 F.D.	40	0,080
Parallèle ..	50	54	172	2,00	0,70	6,7	4,9	60	20	0,080
—	50	56	178	2,00	0,70	8,3	5,7	60	40	0,080
—	50	64	168	1,47	0,45	11,2	6,8	15	20	0,080
—	50	64	173	1,74	0,53	9,4	6,2	15	40	0,080

ESSAI 8

A 31,250 kilogrammes de visclose d'amidon, renfermant 8 % d'amidon et 6,97 pour 100 de NaOH, sont ajoutés 32,1 kilogrammes de visclose de cellulose, à 7,8 pour 100 de cellulose et 6,98 pour 100 de NaOH.

Le mélange est mixé, durant 4 heures à 14°; les filtrations sont normales.

La visclose est mûrie, à 20° environ, puis filée. La filature centrifuge est comparativement plus pénible que dans les essais précédents, la filature parallèle est difficile; le fil n'a pas été mouliné par suite de sa raideur. Les brins élémentaires ont tendance à se coller.

La soie obtenue renferme 50 pour 100 d'amidon.

*Caractéristiques de la visclose d'amidon et de cellulose
au moment du filage*

Age de la visclose.....heures	62
Viscosité	117
Amidon-cellulose %	8
NaOH %	6,98
Indice NaCl	4,5

Caractéristiques du bain de filature

Genre de filature	Densité du bain	Température	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ Zn %	SO ⁴ Na ² %
Centrifuge ..	1205	45°	10,9	7,6	20,8
Parallèle	1206	45°	10,9	7,6	20,9

Caractéristiques physiques de la soie obtenue

Genre de filature	Denier désiré	Denier obtenu	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps	Longueur d'immersion en cm	Nombre de brins	Diamètre des trous des filières
Centrifuge.	100	91	—	1,19	0,26	20,3	11,7	15 F.D.	40	0,080
—	100	90	169	1,62	0,40	10,8	7,3	30	40	0,080

ESSAI 9

A 20 kilogrammes de viscose d'amidon, renfermant 8 pour cent d'amidon et 7 pour 100 de soude, sont ajoutés 30 kilogrammes de viscose de cellulose, de 8 pour 100 de cellulose et 7 pour 100 de NaOH.

Le mélange est mixé, durant 5 h. 30, à une température comprise entre 12° et 15°. Les filtrations sont normales.

La filature centrifuge est aisée pour 30 cm d'immersion; avec la filature directe, où le fil ne rencontre aucun guide et n'a que 15 cm d'immersion, celle-ci est un peu moins aisée. Les brins élémentaires ont tendance à se lier, surtout en filature directe.

La filature en parallèle est difficile; la soie n'est pas moulinée par suite de sa raideur.

La soie obtenue renferme 40 pour cent d'amidon.

Caractéristiques de la viscose d'amidon et de cellulose au moment du filage

Age de la viscose	heures	56
Viscosité		130
Amidon-cellulose %		8
NaOH %		7
Indice NaCl		3,25

Caractéristiques du bain de filature

Genre de filature	Densité du bain	Température	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ Zn %	SO ⁴ Na ² %
Centrifuge ..	1206	45°	11,0	7,8	20,7
Parallèle	1205	45°	11,1	7,9	20,8

Caractéristiques physiques de la soie obtenue

Genre de filature	Denier désiré	Denier obtenu	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps	Longueur d'immersion en cm	Nombre de brins	Diamètre des trous des filières
Centrifuge.	100	89	—	1,36	0,26	10,8	6,9	30	40	0,080
—	100	94	—	1,00	0,19	18,7	10,8	15 F.D.	40	0,080

ESSAI 10

La préparation de la viscose d'amidon et la dissolution du xanthogénate de cellulose sont simultanées.

15 kilogrammes d'alcali de cellulose, renfermant 30 pour cent de cellulose, 15,2 pour 100 de NaOH, 0,6 pour 100 de CO³Na² sont laissés à mûrir, durant 70 heures, à 26° environ. Ils sont sulfocarbonatés avec 1.400 cm³ de CS², par une action de 2 heures, à une température comprise entre 22° et 27°.

Le xanthogénate obtenu est versé dans un mixeur, renfermant un mélange de :

4,650 kg. d'amidon à 14 % d'eau

5,018 kg de NaOH

1.200 cm³ de CS²

76,85 litres d'eau.

Le mélange est mixé, durant 6 heures, à 14°. La dissolution est complète. Les filtrations sont normales.

La filature centrifuge est assez bonne, elle est difficile en parallèle.

La soie obtenue renferme 47,06 pour 100 d'amidon.

*Caractéristiques de la viscose d'amidon et de cellulose
au moment du filage*

Age de la viscose	heures	40
Viscosité		150
Amidon-cellulose %		8,10
NaOH %		6,95
Indice NaCl		4,5

Caractéristiques du bain de filature

Genre de filature	Densité du bain	Température	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ Zn %	SO ⁴ Na ² %
Centrifuge ..	1202	45°	11,0	7,4	19,4
Parallèle	1202	45°	11,0	7,4	19,4

Caractéristiques physiques de la soie obtenue

Genre de filature	Denier désiré	Denier obtenu	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps	Longueur d'immersion en cm	Nombre de brins	Diamètre des trous des filières
Centrifuge.	100	102	—	1,38	0,27	12,6	8,1	30	40	0,080
—	100	95	—	1,00	0,20	21,5	12,1	15 F.D.	40	0,080

ESSAI 11

La préparation de la viscosé d'amidon et la dissolution du xanthogénate de cellulose sont simultanées.

15 kilogrammes d'alcali de cellulose renfermant :

29,5 % de cellulose,

14,88 % de NaOH,

0,84 % de CO_3Na^2 ,

sont laissés à mûrir 71 h. 30, à 25° environ; ils sont sulfocarbonatés avec 1.400 cm³ de CS^2 , par une action de 2 h. 30, à une température comprise entre 22° et 25°.

Le xanthogénate obtenu est versé dans un mixeur, renfermant un mélange de :

3,100 kg d'amidon,

3,850 kg de NaOH,

745 cm³ de CS^2 ,

65 litres d'eau.

Le tout est mixé, durant 6 heures, à une température comprise entre 13° et 14°. La dissolution du xanthogénate est bonne. Les filtrations sont normales.

La filature en centrifuge et en parallèle est bonne; mais dans ce dernier cas, par suite de la dureté de la soie, le moulinage n'a pas été effectué.

La soie obtenue renferme 37,59 pour 100 d'amidon.

*Caractéristiques de la viscosé d'amidon et de cellulose
au moment du filage*

Age de la viscosé	heures	40
Viscosité		168
Amidon-cellulose %		7,88
NaOH %		6,77
Indice NaCl		4,5

Caractéristiques du bain de filature

Genre de filature	Densité du bain	Température	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ Zn %	SO ⁴ Na ² %
Parallèle	1207	45°	10,9	9,3	19,9
Centrifuge ..	1208	45°	11,0	8,6	19,9

Caractéristiques physiques de la soie obtenue

Genre de filature	Denier désiré	Denier obtenu	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps	Longueur d'immersion en cm	Nombre de brins	Diamètre des trous des filières
Centrifuge.	100	104	—	1,49	0,40	17,4	10,7	30	40	0,080
—	100	94	—	1,15	0,22	27,0	15,0	15 F.D.	40	0,080

Interprétation des résultats

Pour tirer de justes conclusions, nous avons groupé les résultats des essais en 4 tableaux :

Tableau I : caractéristiques physiques de la soie obtenue, par filature centrifuge directe, 15 cm d'immersion.

Tableau II : caractéristiques physiques de la soie obtenue, par filature centrifuge, 30 cm d'immersion.

Tableau III : caractéristiques physiques de la soie obtenue, par filature parallèle, 15 cm d'immersion.

Tableau IV : caractéristiques physiques de la soie obtenue, par filature parallèle, 60 cm d'immersion.

a) ETUDES DES CARACTÉRISTIQUES SÉRIMÉTRIQUES

Les essais, faisant l'objet du tableau I, ont été filés directement, c'est-à-dire que le fil, sortant de la filière, monte directement au rouleau débiteur, sans être dirigé par un guide. Au contraire, les essais du tableau II ont été filés de la façon suivante : le fil sort de la filière dans une position sensiblement horizontale, il suit cette direction sur une certaine longueur, puis est coudé sur une tige de verre et monte au rouleau débiteur, faisant ainsi presque un angle droit; il s'ensuit un fort étirage, provoqué par le changement brusque de direction.

TABLEAU I

*Caractéristiques physiques de la soie obtenue
en filature centrifuge directe, 15 cm d'immersion*

Numéro de l'essai	% d'amidon dans la soie	Titre en deniers	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps
2	11,11	98	170	1,26	0,48	26,4	15,0
7	14,36	95	151	1,27	0,37	24,5	13,9
3	15,62	97	158	1,20	0,43	26,0	14,6
4	28,83	92	148	1,31	0,47	24,5	13,9
11	37,59	94	—	1,15	0,22	27,0	15,0
9	40,00	94	—	1,00	0,19	18,7	10,8
10	47,06	95	—	1,00	0,20	21,5	12,1
8	50,00	91	—	1,19	0,26	21,3	11,7

La comparaison des résultats des tableaux I et II, montre, d'une façon nette, que les résistances sèches et humides du tableau II sont toujours supérieures aux résistances correspondantes du tableau I. Cette différence provient de deux choses : premièrement, de la longueur de parcours plus

TABLEAU II

*Caractéristiques physiques de la soie obtenue par filature
centrifuge ordinaire, 30 cm d'immersion*

Numéro de l'essai	% d'amidon dans la soie	Titre en deniers	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps
2	11,11	95	139	1,48	0,53	18,6	11,2
7	14,36	100	149	1,49	0,42	16,4	10,2
3	15,62	99	162	1,46	0,46	19,5	11,6
4	28,83	95	174	1,58	0,52	16,5	10,2
11	37,59	104	—	1,49	0,40	17,4	10,7
9	40,00	89	—	1,36	0,26	10,8	6,9
10	47,06	102	—	1,38	0,27	12,6	8,1
8	50,00	90	169	1,62	0,40	10,8	7,3

grande sous le bain dans II; deuxièmement, et surtout, de l'étirage plus grand du fil lors de la filature.

Nous avons vu, dans la première partie de notre travail, qu'un étirage plus grand du fil, lors du filage, ayant une action sur la position des chaînes micellaires, provoque une augmentation notable des résistances sèches et humides. Expérimentalement, il est démontré que l'étirage du fil a été supérieur avec coudage du fil dans le bain; en effet, les mesures sérimétriques de l'allongement, du tableau II, sont toujours inférieures aux correspondantes du tableau I, ce qui est très normal car si le fil a été fortement allongé au filage, il ne peut plus guère s'allonger ensuite.

Dans le tableau II, les allongements sont encore très forts, trop forts et ceci indique que l'étirage n'a pas été suffisant en filature, donc que les résistances sont minima et susceptibles d'amélioration.

Une forte proportion d'amidon dans la soie ne semble pas provoquer une baisse de la résistance, puisqu'avec 50 pour cent, la résistance sèche est de 1,62 et qu'elle est susceptible d'être augmentée.

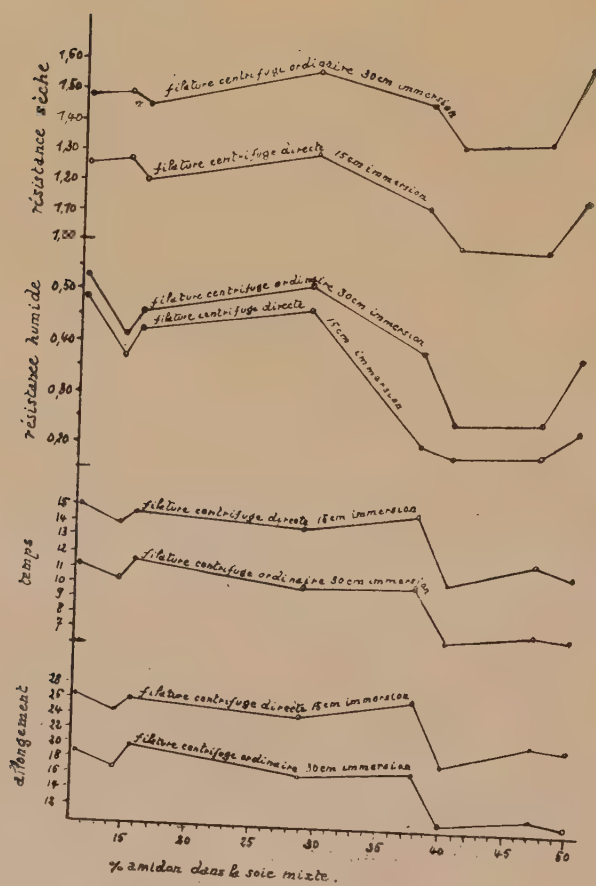


Fig. 83

L'examen d'ensemble des courbes des tableaux I et II, se rapportant aux résistances sèches et humides, montre une analogie frappante quant à leur façon de se comporter : quand une résistance sèche ou humide du tableau I est élevée, la résistance sèche ou humide correspondante du tableau II l'est également, ce qui démontre, d'une façon péremptoire, que les résistances dépendent des viscoses mêmes.

Donc, la voie reste ouverte aux recherches nouvelles et il est probable que les caractéristiques des soies mixtes peuvent être améliorées par l'étude de la maturation de la viscose mixte et de sa filabilité, ainsi que d'une quantité d'autres facteurs ; l'exemple de la soie viscose parle dans ce sens, car ce n'est qu'après plusieurs années de recherches qu'une bonne ténacité, si bonne elle est, fut obtenue couramment en usine.

Les courbes des temps, avant rupture, suivent celles des allongements, ce qui indique une bonne homogénéité plastique de la soie.

Les résistances humides varient entre 2/10 et 4/10 ; en général 3/10 de leurs correspondantes sèches, ce qui est normal (2).

TABLEAU III

Caractéristiques physiques de la soie obtenue par filature parallèle, 15 cm d'immersion

Número de l'essai	% d'amidon dans la soie	Titre en deniers	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps
1	9,46	61 55	176	1,99	0,69	15,4	9,2
			163	1,92	0,75	12,1	7,5
2	11,11	67	156	1,66	0,57	15,0	9,0
7	14,36	64 64	168	1,47	0,45	11,2	6,8
			173	1,74	0,53	9,4	6,2
3	15,62	62	173	1,80	0,69	11,9	7,0
4	28,83	56	174	1,89	0,72	9,8	6,4

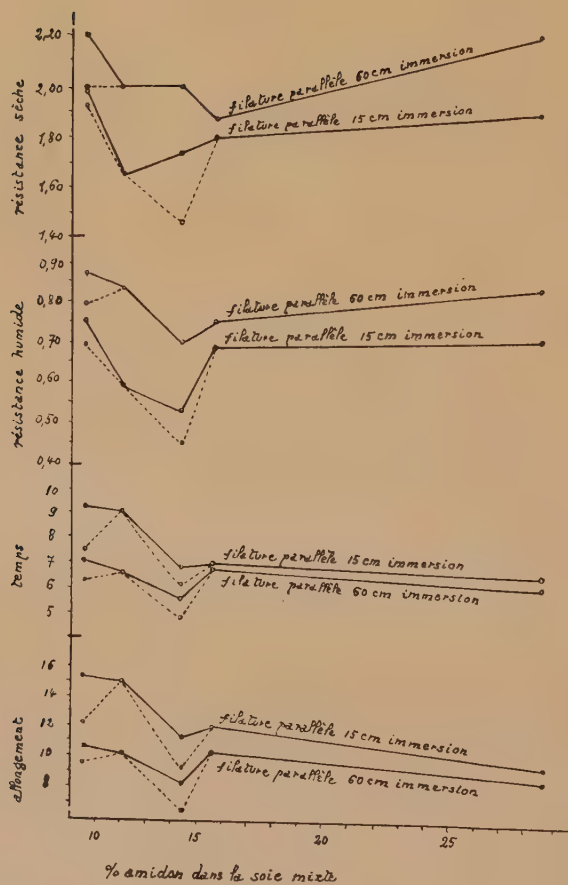


Fig. 84

TABLEAU IV

*Caractéristiques physiques de la soie obtenue par filature
parallèle, 60 cm d'immersion*

Numéro de l'essai	% d'amidon dans la soie	Titre en deniers	Torsion	Résistance sèche	Résistance humide	Allongement	Temps
1	9,46	{ 59 57	172 171	2,00 2,20	0,79 0,87	9,5 10,6	6,3 7,0
2	11,11	57	165	2,00	0,83	10,2	6,6
7	14,36	{ 54 56	172 178	2,00 2,00	0,70 0,70	6,7 8,3	4,9 5,7
3	15,62	58	178	1,88	0,75	10,5	6,8
4	28,83	57	173	2,21	0,84	8,9	6,0

Les résistances sèches et humides du tableau IV sont toujours supérieures aux résistances correspondantes du tableau III. Cette différence provient, d'une part, de la plus grande longueur d'immersion, d'autre part, de l'étirage plus fort dans les essais du tableau IV, comme le montrent les mesures sérimétriques de l'allongement.

Une forte proportion d'amidon dans la soie ne semble pas faire baisser les résistances, puisqu'avec 28,83 pour 100, la résistance sèche est de 2,21.

L'examen d'ensemble des courbes des tableaux III et IV, se rapportant aux résistances sèches et humides, montre, comme précédemment, une analogie frappante quant à la façon de se comporter, d'où on peut conclure que la qualité de la soie dépend de la qualité de la viscose mixte, et que les différences enregistrées au point de vue des résistances, dépendent surtout de l'état de la viscose au moment du filage.

Les courbes des temps, avant rupture, suivent très normalement celles des allongements.

Les résistances humides varient entre 3/10 et 4/10; en général 4/10 de leurs correspondantes sèches.

Dans les essais de filature centrifuge qui font l'objet des tableaux I et II, les titres en deniers sont en général plus faibles que le titre désiré : 100 deniers. Au contraire, les essais de filature parallèle des tableaux III et IV ont toujours un titre en deniers de beaucoup supérieur au titre désiré : 50 deniers.

Pour interpréter les résultats, il est nécessaire de rappeler rapidement les principes de filature :

Dans la filature centrifuge, par une filière placée dans un bain coagulant, sort la viscose, qui régénère immédiatement sa cellulose sous forme de fil; ce dernier passe sur un « rouleau débiteur », et va s'enrouler dans un pot centrifuge. La vitesse du rouleau débiteur devrait être théoriquement telle que le chemin parcouru par un point tangentiel à ce rouleau soit le même que la longueur du fil délivré par la filière.

Pratiquement, comme il est difficile de déterminer la vitesse de délivrance de la filière, et qu'on a avantage à étirer le fil lors du filage, la vitesse du rouleau débiteur est toujours plus grande que la vitesse de délivrance de la filière, ce qui provoque invariablement un faible glissement du fil sur le rouleau débiteur. Le fil est encore étiré, entre le rouleau débiteur et le pot turbine, par la traction provoquée par la force centrifuge, qui tend à plaquer le fil sur la paroi du pot.

L'allongement entre la filière et le rouleau débiteur, d'une part, le rouleau débiteur et le pot turbine, d'autre part, sera d'autant plus grand que le fil venant d'être régénéré aura une faible ténacité sous son état du moment, toutes autres conditions égales, bien entendu.

Quand l'allongement sera grand, le glissement sur le rouleau débiteur sera faible ou nul. Or, nous avons observé qu'un fil de viscose mixte, immédiatement après sa régénération, n'a qu'une faible ténacité, plus faible que celle d'un fil de viscose de cellulose, et cela pendant quelques secondes ou fraction de seconde peut-être, ce qui semblerait indiquer que l'amidon précipité par l'acide ne l'est finalement qu'au

bout d'un certain temps, qui est d'ailleurs très court et ce ne serait qu'à ce moment que l'amidon jouerait son rôle de cohérence en entier; en un mot, la cellulose se régénérerait plus vite que l'amidon.

Entre parenthèses, ceci expliquerait peut-être pourquoi le fil à fort pourcentage d'amidon a ses brins élémentaires soudés entre eux par place, contrairement au fil de viscose de cellulose, filé dans les mêmes conditions.

Pour en revenir à notre discussion, le fil de viscose mixte, sollicité par le rouleau débiteur, dès sa sortie de la filière, subirait un fort étirage par suite de la non cohérence ou mieux, de la faible cohérence de l'amidon dès son tout premier âge de régénération, la cellulose jouant seule à ce moment un rôle de ténacité.

Il est probable que l'élévation de la concentration du bain en acide, hâterait la précipitation de l'amidon, ce qui ne serait qu'avantageux.

Ceci dit, il est maintenant compréhensible que, pratiquement, par filature centrifuge, avec des pompes réglées pour obtenir un titre de 100 deniers, avec une viscose de cellulose normale, on obtienne, avec une viscose mixte, un titre en deniers inférieur au titre désiré. Donc, une viscose mixte subit, lors du filage, un étirage supérieur à celui d'une viscose de cellulose, traitée dans les mêmes conditions; il découle de ceci que la parallélisation des chaînes micellaires de l'amidon et de la cellulose sera plus parfaite que chez un fil de viscose de cellulose. Cet état de chose est avantageux au point de vue de la ténacité.

Par filature parallèle, le titre en deniers est toujours supérieur au titre désiré.

Dans la filature parallèle, le fil sortant de la filière est enroulé sur une bobine, tournant à vitesse régulière, donc l'étirage du fil est régulier, pour chaque méthode de filature parallèle : 15 cm et 60 cm d'immersion.

L'augmentation du denier ne peut provenir que de l'écoulement plus rapide de la viscose mixte, ce qui indique qu'elle est plus filable que la viscose de cellulose.

Pour obtenir le denier désiré, il serait nécessaire de dimi-

nuer le débit de la pompe ou d'augmenter la vitesse de la bobine enrouleuse, ce qui provoquerait toujours un étirage plus fort du fil lors de la filature, donc, une augmentation de la résistance.

En résumé : au point de vue de la résistance, le fil de viscose mixte ne cède en rien à celui de viscose de cellulose. Les écarts constatés proviennent plus de l'état de maturation de la viscose mixte que de forts pourcentages d'amidon. Il n'est pas osé de dire qu'avec un étirage étudié, un bain approprié et une viscose mixte au point, les caractéristiques du fil obtenu seraient meilleures, même avec 50 pour 100 d'amidon, que celles courantes des fils de viscose de cellulose.

b) ETUDE DU MATAGE

Le lustre des soies artificielles est considéré comme un défaut, car il les différencie trop d'avec les soies naturelles.

L'aspect brillant d'un corps vient de ce que la lumière se réfléchit régulièrement sur lui, il est donc en étroite dépendance avec l'uniformité de la surface. Pour obtenir l'aspect mat d'un fil, il suffira donc de modifier directement ou indirectement sa surface, de façon à la rendre moins uniforme.

Quantités de brevets d'invention proposent des solutions. Industriellement, deux méthodes de matage sont employées :

Première méthode. — Un sel insoluble ou un corps gras est fixé sur la fibre, la solidité de ce matage est faible, et les traitements ultérieurs éventuels, lavage, teinture, etc., diminuent l'effet obtenu. Si le matage est obtenu par des précipités minéraux, lors de la teinture, les nuances ne sont pas bien franches, car les sels précipités se colorent mais ne se teignent pas, ce qui ternit la couleur, amenant le « poudrage ».

Deuxième méthode. — La surface de la fibre est modifiée :

- a) sur le fil, par action des acides,
- b) en incorporant, lors du filage, des produits, ensuite éliminables.

Ces procédés sont coûteux, délicats, et diminuent la ténacité du fil.

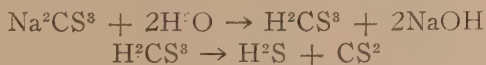
En 1929, la Société Harben's (Silk Manufacturers Ltd) a fait breveter dans les principales puissances (en particulier B. F. 688.004), une invention consistant à ajouter de l'amidon ou des dextrines, etc., aux viscoses de cellulose lors du mixage. La déposante conclut aux avantages suivants :

- 1° La filature est plus facile,
- 2° Il est possible de filer les fins deniers (le denier au brin).
- 3° La soie possède le mat recherché,
- 4° En employant 6 à 7 grammes d'amidon, par kilogramme de viscose, la soie est plus souple au toucher.

L'auteur du brevet signale, particulièrement, que l'amidon est sans action sur la viscose. Nous sommes tout à fait opposé à cette façon de voir. En effet, dans la viscose, l'amidon trouve le CS^2 et la soude nécessaires à la formation d'un xanthogénate d'amidon.

Le sulfure de carbone provient de la polymérisation des xanthogénates, lors de la maturation de la viscose. Au moment du filage, une viscose, sous l'effet de cette maturation, a rendu libre les trois quarts de son CS^2 primitivement lié, soit près de 25 kilogrammes de sulfure de carbone; il est vrai que celui-ci s'unit, pour une large part, avec la soude libre, mais ceci n'exclut pas sa liaison avec l'amidon alcalinisé. En ajoutant de l'amidon ou des dextrines à la viscose de cellulose, il se forme bien des xanthogénates d'amidon ou de dextrines; cette formation ne fait aucun doute, surtout si on se rappelle que l'amidon réagit beaucoup plus rapidement et complètement que la cellulose; de plus, dans le cas envisagé, il ne faut que peu de CS^2 pour sulfocarbonater 6 à 7 kilogrammes d'amidon, pour une viscose de plus d'une tonne.

Il est de même probable que, sitôt la sulfocarbonatation, au moment du mixage, il reste du CS^2 non combiné dans les boules de xanthogénate, même après une mise énergique sous vide de la baratte de sulfocarbonatation. Il n'est pas non plus impossible que le CS^2 ne soit fourni à l'amidon par la décomposition du trithiocarbonate de soude, comme suit :



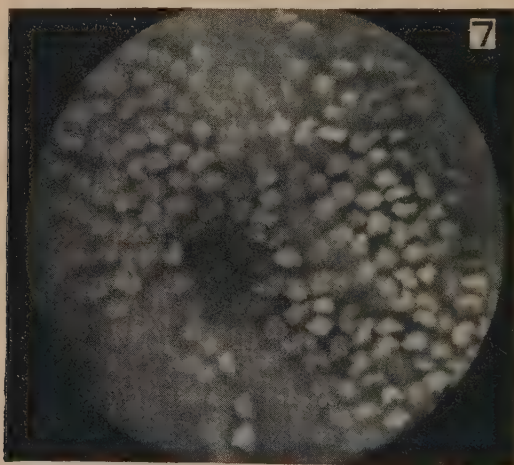
Dans nos travaux, nous avons retrouvé les avantages signalés dans le brevet 688.004.

Un très joli mat est déjà obtenu dans une fibre qui renferme 9,46 pour 100 d'amidon; avec l'élévation du pourcentage d'amidon, la soie devient d'un beau blanc mat.

Le moins que l'on puisse dire de notre invention est qu'elle présente, parmi ses nombreux avantages, ceux signalés par la société Harben's.

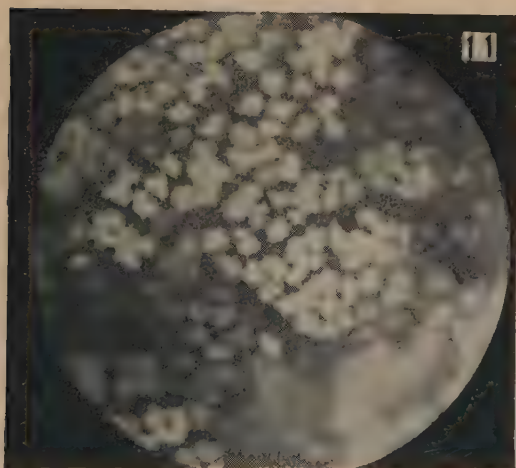
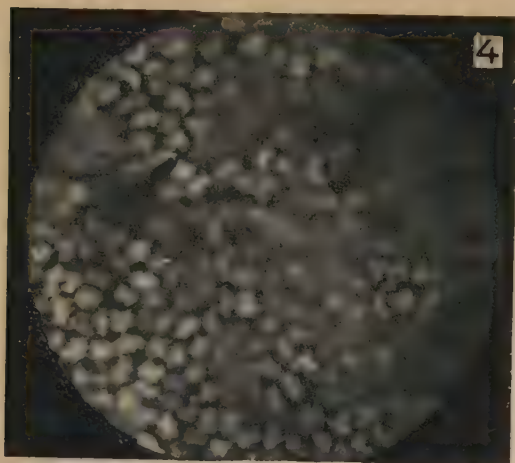
c) ETUDE DE LA RÉGÉNÉRATION

Les viscoses mixtes de moins de 30 pour 100 d'amidon filent avec une aisance remarquable, sans casse de fil, sans bouchage des filières; elles seront susceptibles de donner des fins deniers.



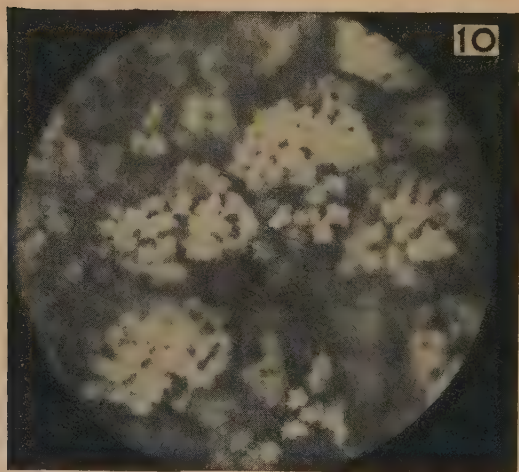
Avec plus d'amidon, la filature est moins aisée quoique bien possible.

Dans les essais 8, 9, 10, 11 du tableau I et 9, 10, 11 du tableau II il a été impossible de faire la torsion, car les brins élémentaires étaient soudés par endroits; pourtant, dans l'essai



8, de ce dernier tableau, les brins élémentaires n'étaient pas soudés, puisqu'il a été possible de rechercher la torsion.

Donc, avec une mise au point très poussée, il serait possible de filer un mélange à parties égales de viscose d'amidon et de viscose de cellulose, sans soudure de brins élémentaires.



Cette soudure des brins élémentaires est très visible sur les coupes microscopiques des soies. La photographie N° 7 correspond à une soie de 14,36 pour 100 d'amidon, le N° 4 à 28,38 pour 100, le N° 11 à 37,59 pour 100, le N° 9 à 40 pour cent et le N° 10 à 47,06 pour 100 d'amidon.

d) TOUCHER DE LA SOIE MIXTE

Quand une soie mixte renferme plus de 20 p. 100 d'amidon, elle perd de sa douceur au toucher. Il n'existe pas de différence au toucher entre une soie mixte renfermant de 10 à 20 pour cent d'amidon et une soie de viscose de cellulose.

Lorsque les soies mixtes sont préparées avec des pourcentages d'amidon, égaux ou inférieurs à 10, le soyeux est plus grand et le toucher plus doux que ceux d'une soie viscose ordinaire.

Avec 50 pour 100 d'amidon, la soie est franchement raide. Cette raideur est peut-être due aux conditions de travail susceptibles de modifications ; nous croyons qu'il serait possible de l'atténuer sinon de la supprimer (même avec de forts pourcentages d'amidon) par une étude profonde de la régénération et de la maturation de la viscose mixte. L'utilisation de corps gras en mélange est indiquée.

Quoi qu'il en soit, actuellement il est possible de produire une soie à 20 pour 100 d'amidon, sans emploi d'aucun adoucissant, et sans que la soie produite ne présente aucune différence au toucher avec celle de viscose ordinaire, de même titre en denier. Cette soie mixte possède un « craquant » particulier, se rapprochant de celui de la soie naturelle.

Si la soie mixte devient de plus en plus raide, par élévation du pourcentage d'amidon, est-ce là un défaut capital ? Nous répondons avec assurance : non.

En effet, une soie d'une certaine raideur, donnant du maintien lors du tricotage, peut être susceptible de présenter des avantages ; nous n'en voulons qu'un exemple : les petits bérêts en soie artificielle, qui ont eu, au courant des années 1932 et 1933, une grande vogue dans la mode féminine, étaient indiqués pour l'utilisation d'une telle soie.

L'usage de la viscose mixte à forte proportion d'amidon sera fait à bon escient toutes les fois que l'on désirera obte-

nir un maintien, une rigidité particuliers des fibres synthétiques ou matières plastiques artificielles ; n'est-ce pas le cas des crins, de la laine, de la paille artificiels, et surtout celui des papiers dits « cellulosiques », transparents, qui servent en particulier à entourer les produits alimentaires, pharmaceutiques et autres.

CHAPITRE III

Comportement de la soie mixte à la teinture

La soie mixte qui a été étudiée est celle produite dans l'essai n° 8. Ses caractéristiques sont les suivantes :

% Amidon	50
Titre en deniers	91
Nombre de brins	40

Le comportement de cette soie mixte à la teinture a été étudié comparativement à celui d'une soie viscose ordinaire de 100 deniers et 40 brins.

Ont été essayés les colorants, substantifs, basiques, à cuve, à la glace, au soufre.

Colorants substantifs

Des échevettes de soie mixte et de soie viscose de 1 gramme chaque sont entrées, à 60° dans des bains de teinture ayant les compositions suivantes :

Bain n° 1	Bain n° 2	
0,005 gr	0,03 gr	de Rouge Congo
0,1 gr	0,1 gr	de SO^4Na^2 . 10 aq.
100 cm ³	100 cm ³	d'eau

La température du bain est élevée à 90° en 15 minutes. Le traitement dure une heure.

Les rapports du colorant fixé au colorant total sont déterminés colorimétriquement sur les bains épuisés; les résultats sont les suivants :

	Bain n°1	Bain n° 2
Soie viscosa	0,7	0,57
Soie mixte	0,9	0,78

La soie mixte se teint le plus.

Colorants basiques

La soie viscosa et la soie mixte mordancées par le tanin épuisent d'une égale façon les bains de teinture à l'héliotrope au tanin.

Sans mordantage la teinture a été faite en plongeant, à 80°, pendant 1 heure, des échevettes de soie mixte et de soie viscosa, de chacune 1 gramme dans des bains ayant la composition suivante :

Héliotrope au tanin	0,01 gr
SO ⁴ Na ² . 10 aq	0,05 gr
Eau	100 cm ³

La soie viscosa se teint le plus.

Colorants à cuves

Des échevettes de soie mixte et de soie viscosa, de 1 gr chaque, sont plongées 30 minutes à 60° C dans des bains ayant les compositions suivantes :

Bain n° 1	Bain n° 2	
0,3 gr	0,03 gr	d'Indigo
0,4 gr	0,04 gr	de NaOH à 40° Bé
1,5 gr	0,15 gr	de CO ³ Na ²
0,25 gr	0,025 gr	d'hydrosulfite
50 cm ³	50 cm ³	d'eau

Dans le bain n° 1 c'est la soie viscosa qui se teint le plus; dans le bain n° 2, au contraire, c'est la soie mixte. Par ces méthodes de teinture la soie devient dure au toucher.

Pour la teinture en indigosol, les échevettes furent passées dans un bain de foulardage ayant la composition suivante : (3)

5 gr indigosol O4B

1 gr CO^3Na^2

50 gr de nitrite de soude à 20 %

Eau : quantité suffisante pour faire 1 litre.

Le bain de développement contient 20 cm³ de SO^4H^2 à 66 Bé par litre; sa température est de 70°.

Dans ce cas, c'est la soie mixte qui se tient le plus.

Colorants à la glace

Dans ces essais, le bain de foulardage a la composition suivante :

15 gr de Naphtol ASTR (naphtol dérivé de la 5 chloro 2 toluidine)

30 gr de sulforicinate de soude,

30 gr NaOH à 34° Bé,

Eau : quantité nécessaire pour faire un litre.

Le bain de développement contient le diazo de 12 gr de Base de Rouge Solide TR (5 chloro 2 toluidine) par litre.

La soie mixte absorbe comparativement plus de naphtol.

Colorants au soufre

Des échevettes de soie mixte et de soie viscosa de 1 gr chaque sont plongées, à 90°, pendant 1 heure, dans des bains ayant les compositions suivantes :

Bain n° 1	Bain n° 2	
0,05 gr	0,2 gr	de Noir Immédiat V
0,1 gr	0,4 gr	de CO^3Na^2
0,8 gr	3,20 gr	de NaOH à 5 %
0,4 gr	1,60 gr	de Na^2S
50 cm ³	50 cm ³	d'eau

Dans les deux cas c'est la soie mixte qui se teint le plus.

Les colorants acides ne teignent pas la soie mixte

Les résultats peuvent être réunis dans le tableau synoptique suivant :

Colorants	Résultat tinctorial comparé sur :	
	Soie viscosa	Soie mixte
<i>Colorants substantifs</i> (rouge congo 0,5 % ou 3 %)		se teint le plus
<i>Colorants basiques</i> (héliotrope au tanin) avec mordantage	se teignent également	
(héliotrope au tanin 1 % ou 3 %) sans mordantage	se teint le plus	
<i>Colorants à cuves</i> (indigo 3 %)		se teint le plus
(indigo 30 %)	se teint le plus	
Indigosol — (indigosol O ⁴ B)		se teint le plus
<i>Colorants à la glace</i>		se teint le plus
<i>Colorants au soufre</i>		se teint le plus

Les essais standard (4) de solidité à l'eau, au savonnage, à la lumière des teintures obtenues avec colorants substantifs et basiques nous ont appris que l'amidon contenu dans la soie mixte n'influçait pas cette solidité.

En milieu alcalin, la soie mixte se teint mieux que la soie viscosa.

CHAPITRE IV

Comportement de la soie mixte en présence de solutions dégradantes

Avant teinture, la soie viscose est industriellement déparementée. Le déparementage a pour but d'éliminer l'amidon fixé sur la fibre pour faciliter le tissage; il s'opère soit par dégradation lente de l'amidon en sucre par un acide, soit par dégradation rapide par des extraits de malt, de la Rapidase, de l'Amidonit ou tout autre produit semblable.

Pratiquement, le déparementage s'opère, par exemple, en traitant la fibre, pendant 5 heures environ, par SO^4H^2 à 2° Baumé.

Une solution de Rapidase à 5 gr au litre déparemente un tissu en 30 *secondes* environ, à 90°, en transformant l'amidon en sucre.

L'Amidonit transforme l'amidon en amidon soluble par traitement de 1 à 2 minutes à 100°.

Il était intéressant de rechercher comment se comporterait l'amidon de la soie mixte lors du déparementage. A cet effet, nous avons examiné les pertes de poids subies par les soies mixte et viscose dont les caractéristiques ont été données dans le chapitre précédent, par traitement, à 100°, pendant 1 heure, dans 250 parties d'eau, de SO^4H^2 à 1 %, de

NaOH à 1 % ; par traitement de 10 minutes, à 100°, dans 250 parties d'Amidonit à 2 gr au litre ; par traitement à 90°, pendant 10 minutes, dans 250 parties d'une solution de Rapidase contenant 5 gr de Rapidase et 0,2 gr de CO^3Na^2 au litre.

Les essais ont donné les résultats suivants :

Nature du traitement	Pertes % subies par les :	
	Soie viscosé	Soie mixte
Eau, 100°, 1 heure.....	4	7,5
SO^4H^2 , 1 %, 100°, 1 heure.....	4,2	43
NaOH, 1 %, 100°, 1 heure.....	5	26
Amidonit, 2 gr au litre, 100°, dix minutes	4	12,6
Rapidase, 5 gr au litre, 90°, dix minutes	3,5	5,7

L'essai à l'eau est comparable à ce qui se passe lors de la teinture. Les pertes à l'acide et à la soude sont importantes pour la soie mixte, mais, lors de la teinture, on n'a jamais de solutions aussi concentrées; les conditions envisagées sont limites. L'essai à l'Amidonit a donné une perte de 25 % de l'amidon de la soie mixte mais il est vrai que le traitement a duré dix fois plus longtemps qu'industriellement; de plus, si cette soie mixte avait été enrobée, comme dans les conditions ordinaires de tissage, l'amidon de cet enrobage aurait été le premier attaqué et il est probable qu'il aurait joué un rôle de protection pendant au moins une période du traitement, qui est d'ailleurs de courte durée en usine.

Les pertes à la Rapidase sont minimales surtout si l'on observe que le traitement a duré 10 minutes, au lieu de 30 secondes ordinairement, et que la soie mixte étudiée était non enrobée et très riche en amidon (50 %).

Le déparementage d'une soie mixte peut donc être effectué sans pertes très appréciables surtout par emploi de Rapidase.

Qu'il nous soit permis, ici, de remercier M. Zwilling, assistant au Laboratoire de Chimie tinctoriale de la Faculté des Sciences de Nancy, pour l'aide qu'il nous a apportée dans ces deux derniers chapitres.

Conclusion

Dans l'état actuel de nos connaissances, il nous est permis de dire que :

La viscose d'amidon en mélange avec la viscose de cellulose peut servir à la préparation des textiles chimiques et matières plastiques artificiels...

Une viscose mixte d'amidon et de cellulose avec une forte proportion d'amidon est surtout avantageusement indiquée pour la fabrication de la laine, du crin, de la paille, des pellicules et rubans artificiels...

Une viscose mixte de 80 parties en poids de cellulose pour 20 parties d'amidon peut déjà être employée présentement à la préparation de la soie artificielle. Cet emploi ne donnerait que des avantages et ne demanderait aucun matériel spécial ; il est à la portée de toute usine travaillant par le procédé « viscose ».

Notre méthode peut baisser d'une façon très sensible le prix de revient des produits synthétiques à base de viscose de cellulose.

En effet, suivant des calculs précis, que nous ne pouvons citer ici, la viscose de cellulose revient au minimum à 630 fr. la tonne (matières premières, main-d'œuvre, force, etc...), elle permet pratiquement de régénérer 80 kilogrammes de soie artificielle, ce qui porte le prix de revient du kilogramme à 7 fr. 875. Comparativement, une viscose d'amidon d'une tonne revient à 400 fr., au maximum, et elle permet de régénérer 80 kilogrammes de soie.

Dans le tableau suivant nous avons groupé les prix de revient et les bénéfices réalisables au kilogramme par utilisation de viscose mixte.

% d'amidon dans la soie mixte	Prix de revient au kilogramme en francs	Bénéfice au kilogramme en francs
10	7,5875	0,2875
15	7,443	0,432
20	7,30	0,575
25	7,156	0,719
30	7,0125	0,8625

Une fabrique de crin et de laine artificiels, par exemple, pouvant travailler avec 50 % d'amidon au moins, réaliserait un bénéfice minimum de 1 fr. 4375 au kilogramme.

Ces prix sont calculés avec de l'amidon sec, à 2 fr. 50 le kilogramme, mais il existe des amidons coloniaux à moitié prix et français.

SECONDE THÈSE. — *Proposition donnée par la Faculté :
Nécessité, organisation et fonctionnement de Laboratoires
de Recherches et d'Essais, annexés aux usines fabriquant
les textiles chimiques par le procédé « viscose ».*

Vu :

Nancy, le 29 Mai 1934.

Pour le Doyen :

l'Assesseur,

Signé : E. GAIN.

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 30 Mai 1934.

Le Recteur de l'Académie :

BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

BIBLIOGRAPHIE DE LA TROISIÈME PARTIE

- (1) Ernst Stern, loc. cit. (25) (deuxième partie).
 - (2) Clément et Rivière, loc. cit. (2) (première partie).
 - (3) Tiré de *Recettes et Procédés* (1^{re} Partie), Durand et Huguenin, S. A., Bâle, p. 87.
 - (4) *Farbstofftabellen*, 1929, 2^e fascicule, p. XLVII.
-

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION

PREMIÈRE PARTIE

VISCOSE DE CELLULOSE

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur la fabrication de la viscose de cellulose.....	15
--	----

CHAPITRE II

La cellulose	17
--------------------	----

CHAPITRE III

Modifications physiques de la cellulose lors du trempage

A. Généralités	22
B. Influence de la concentration des lessives sur la turgescence de la pâte de bois	29
C. Influence de la température de trempage sur la turgescence de la pâte de bois	33
D. Influence de la durée du trempage sur la turgescence de la pâte de bois.....	35
E. Influence de l'origine de la cellulose sur sa turgescence....	37
F. Influence de la température de conditionnement sur la turges- cence de la pâte de bois.....	38
G. Influence de la durée de conditionnement de la pâte de bois sur sa turgescence.....	39

H. Influence de l'humidité de la pâte de bois sur sa turgescence.	41
I. Influence de l'état physique de la pâte de bois sur sa turgescence	41
J. Modifications physiques de la cellulose dans l'alcali de cellulose	42

CHAPITRE IV

Modifications chimiques de la cellulose lors du trempage et dans l'alcali de cellulose

A. Généralités	43
B. Influence de la concentration des lessives de trempage sur la quantité de soude retenue par la cellulose.....	45
C. Influence de la concentration des lessives de trempage sur la liaison soude-cellulose	46
D. Influence de la température de trempage sur la liaison soude-cellulose	51
E. Influence de la durée de trempage sur la liaison soude-cellulose	53
F. Influence de l'origine de la cellulose sur sa liaison avec la soude	55
G. Influence de l'état physique de la cellulose sur sa liaison avec la soude	56
H. Modifications chimiques de la cellulose dans l'alcali de cellulose	57
a) Généralités	57
b) Influence de la concentration des lessives de trempage sur la solubilisation de la cellulose.....	57
c) Influence de la température de trempage sur la solubilisation de la cellulose	60
d) Influence de la durée de trempage sur la solubilisation de la cellulose.....	62
e) Influence de la durée de conditionnement sur la solubilisation de la cellulose.....	64
f) Influence de la température de conditionnement sur la solubilisation de la cellulose.....	65
g) Influence de l'humidité de la cellulose sur la solubilisation de celle-ci	66
h) Influence de l'état physique de la cellulose sur la solubilisation de celle-ci	68
i) Influence de l'origine de la cellulose sur la solubilisation de celle-ci	69
j) Influence de la durée de maturation de l'alcali de cellulose sur la solubilisation de la cellulose.....	69
k) Influence de la température de maturation de l'alcali de cellulose sur la solubilisation de la cellulose....	72
l) Influence de la quantité de soude dans l'alcali de cellulose sur la solubilisation de la cellulose.....	73
m) Influence de l'oxygène de l'air sur la solubilisation de la cellulose dans l'alcali de cellulose.....	76

CHAPITRE V

Comportement viscosimétrique des viscoses

1. Influence de l'origine de la cellulose sur les viscosités des viscoses produites	78
2. Influence de la concentration des lessives de trempage sur les viscosités des viscoses produites.....	79
3. Influence de la température de trempage sur les viscosités des viscoses produites	86
4. Influence de la durée de trempage sur les viscosités des viscoses produites	90
5. Influence de la durée de conditionnement de la cellulose sur les viscosités des viscoses produites.....	94
6. Influence de la température de conditionnement sur les viscosités des viscoses produites.....	97
7. Influence de l'humidité de la cellulose sur les viscosités des viscoses produites.....	100
8. Influence de l'état physique de la cellulose sur les viscosités des viscoses produites.....	103
9. Influence de la durée de maturation des alcalis de cellulose sur les viscosités des viscoses produites.....	106
10. Influence de la température de maturation de l'alcali de cellulose sur les viscosités des viscoses produites.....	110
11. Influence de la quantité de soude dans les alcalis de cellulose lors de leur maturation sur les viscosités des viscoses produites	114
12. Influence de la quantité d'hémicelluloses dans les alcalis sur les viscosités des viscoses produites.....	117
13. Influence de la durée de sulfocarbonatation sur les viscosités des viscoses produites	120
14. Influence de la température de sulfocarbonatation sur les viscosités des viscoses produites.....	122
15. Influence de la quantité de CS ² utilisé lors de la sulfocarbonatation sur les viscosités des viscoses produites.....	125
16. Influence de l'agitation lors de la sulfocarbonatation et de la dissolution sur les viscosités des viscoses produites...	127
17. Influence de la température de dissolution sur les viscosités des viscoses produites.....	129
18. Influence de la durée de dissolution sur les viscosités des viscoses produites.....	131
19. Influence de la quantité de soude dans les viscoses sur leurs viscosités.	133
20. Influence de la température de maturation des viscoses sur leurs viscosités.....	136
21. Influence de la durée de maturation des viscoses sur leurs viscosités.	138

CHAPITRE VI

A. Influence de la concentration des lessives de trempage sur la vitesse de sulfocarbonatation de l'alcali de cellulose...	139
B. Influence de la concentration des lessives de trempage sur la rapidité de maturation de l'alcali de cellulose.....	143

CHAPITRE VII

Maturation de la viscose de cellulose.....	145
Propriétés de la viscose de cellulose.....	155

CHAPITRE VIII

Examen pratique succinct de la fabrication de la soie viscose

1. La cellulose.....	157
2. Conditionnement	158
3. Trempage	159
4. Déchiquetage	159
5. Conditionnement de l'alcali de cellulose.....	162
6. Sulfocarbonatation	162
7. Mixage	163
8. Maturation de la viscose.....	164
9. Filature	165

Récents progrès réalisés dans la fabrication de la soie artificielle

A. La cellulose.....	167
B. Méthode de travail.....	168
a) Trempage	168
b) Maturation de l'alcali de cellulose.....	169
c) Sulfocarbonatation	170
d) Purification de la viscose.....	171
e) Maturation de la viscose.....	171
f) Bain de filature.....	172
g) Etirage	174
h) Traitements ultérieurs	176
C. Matériel	176
Références bibliographiques	182

DEUXIÈME PARTIE

VISCOSE D'AMIDON

CHAPITRE PREMIER

L'amidon	191
----------------	-----

CHAPITRE II

L'alcali d'amidon

A. Généralités	207
B. Préparation de l'alcali d'amidon.....	212
C. Facteurs influençant la viscosité de l'alcali d'amidon.....	213
a) Influence de l'origine botanique de l'amidon sur la viscosité de l'alcali d'amidon qui en dérive.....	213
b) Influence des traitements chimiques préalables de l'amidon sur la viscosité de l'alcali d'amidon qui en dérive	215
c) Influence de la concentration des lessives de trempage sur la viscosité de l'alcali d'amidon produit.....	218
d) Influence de la température de maturation de l'alcali d'amidon sur sa viscosité.....	220
e) Influence de l'agitation de l'alcali d'amidon sur sa viscosité	222
f) Influence du broyage de l'amidon sur la viscosité de l'alcali d'amidon produit.....	223
g) Influence de la durée de maturation de l'alcali d'amidon sur sa viscosité.....	224
h) Influence d'un traitement thermique préalable de l'amidon sur la viscosité de l'alcali d'amidon résultant de ce dernier.....	224

CHAPITRE III

La visqueuse d'amidon

A. Préparation de la visqueuse d'amidon.....	226
B. Contrôle de la maturation de la visqueuse d'amidon.....	229

C. Facteurs influençant la viscosité de la viscose d'amidon....	231
a) Influence de la durée de maturation de la viscose d'amidon sur sa viscosité.....	231
b) Influence de la température de maturation de la viscose d'amidon sur sa viscosité.....	235
c) Influence de l'origine botanique de l'amidon sur la viscosité de la viscose qui en dérive.....	237
d) Influence des traitements chimiques prélabes de l'amidon sur la viscosité des viscoses qui en dérivent...	239
e) Influence de la concentration de la lessive alcaline employée lors de l'alcalinisation-sulfocarbonatation de l'amidon sur la viscosité de la viscose produite.	241
f) Influence de la température de l'alcalinisation-sulfocarbonatation de la dissolution de l'amidon sur la viscosité de la viscose produite.....	243
g) Influence de la durée de l'alcalinisation-sulfocarbonatation de l'amidon sur la viscosité de la viscose produite	245
h) Influence de la quantité de sulfure de carbone employé sur la viscosité de la viscose produite.....	247
i) Influence de l'agitation lors de l'alcalinisation-sulfocarbonatation, dissolution et maturation sur la viscosité de la viscose produite.....	249
j) Influence du broyage de l'amidon de la viscosité de la viscose dérivant de ce dernier.....	251
k) Influence d'un traitement thermique préalable de l'amidon sur la viscosité de la viscose dérivant de ce dernier	253
l) Influence de la quantité de soude dans une viscose sur la viscosité de cette dernière.....	255
m) Influence de la maturation de l'alcali d'amidon sur la viscosité de la viscose qui en dérive.....	257
D. Le xanthogénate en solution alcaline.....	257
Références bibliographiques.....	265

TROISIÈME PARTIE

LA VISCOSE MIXTE D'AMIDON
ET DE CELLULOSE

CHAPITRE PREMIER

Généralités	271
Comportement d'une viscose mixte lors de la maturation.....	274

CHAPITRE II

Essais de filature de la viscose mixte d'amidon et de cellulose..	277
Interprétation des résultats.....	289
<i>a)</i> Etude des caractéristiques sérimétriques.....	290
<i>b)</i> Etude du matage.....	298
<i>c)</i> Etude de la régénération.....	300
<i>d)</i> Toucher de la soie mixte.....	303

CHAPITRE III

Comportement de la soie mixte à la teinture

Colorants substantifs.....	305
Colorants basiques.....	306
Colorants à cuves.....	306
Colorants à la glace.....	307
Colorants au soufre.....	307

CHAPITRE IV

Comportement de la soie mixte en présence de solutions dégra- dantes	309
CONCLUSION	311
Références bibliographiques.....	313
Table des matières	315

EDITIONS TEXTILE ET TECHNIQUE

61, Avenue Jean-Jaurès, 61

PARIS (19^e)

R. C. Seine 260.333

